



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Aplicación de recubrimientos hidrófugos sobre vidrio
empleando plasma atmosférico

Autor/es

JORGE ARRIBAS FERNÁNDEZ

Director/es

FERNANDO ALBA ELÍAS y ANA GONZÁLEZ MARCOS ,

Facultad

Escuela de Máster y Doctorado de la Universidad de La Rioja

Titulación

Máster Universitario en Ingeniería Industrial

Departamento

INGENIERÍA MECÁNICA

Curso académico

2017-18



Aplicación de recubrimientos hidrófugos sobre vidrio empleando plasma atmosférico, de JORGE ARRIBAS FERNÁNDEZ

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor, 2018

© Universidad de La Rioja, 2018

publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es

Trabajo de Fin de Máster

APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HIDRÓFUGOS SOBRE VIDRIO EMPLEANDO PLASMA ATMOSFÉRICO

Autor:

JORGE ARRIBAS FERNÁNDEZ

Tutor/es: FERNANDO ALBA ELÍAS Y ANA GONZÁLEZ MARCOS

MÁSTER:

Máster en Ingeniería Industrial (852M)

Escuela de Máster y Doctorado



**UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA**

AÑO ACADÉMICO: 2017/2018

RESUMEN

En este trabajo se aborda el estudio de los recubrimientos de plasma atmosférico sobre superficies de vidrio con el fin de obtener una superficie resistente al desgaste e hidrófuga. Estos recubrimientos deben tener una resistencia al desgaste elevada, ya que según la aplicación a la que se enfocan (paneles solares para su uso en centrales termosolares), están expuestos a un ambiente externo que causa un desgaste en los vidrios. Por otro lado, la búsqueda de la hidrofugacidad (favorece la autolimpieza) se debe a que la conservación de vidrios posee un impacto directo sobre la eficiencia que las placas tienen.

La elección del sistema de plasma atmosférico se justifica en la practicidad de la aplicación, puesto que este tipo de plasma no requiere confinamiento y permite controlar los recubrimientos mediante los parámetros del proceso. Esto le otorga la versatilidad y el control necesarios para la posible integración dentro de una línea de producción.

En este caso, se opta por buscar recubrimientos de plasma utilizando el 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) como líquido precursor y variando determinados parámetros para estudiar cómo afectan a la hidrofugacidad del vidrio. Esta hidrofugacidad se buscará a través del aspecto puramente físico del recubrimiento, ya que la componente química de este, por la naturaleza del precursor, es hidrófila y se ha demostrado que pierde eficacia con el tiempo, mientras que una buena configuración física, asegurará la perduración de la hidrofugacidad. La configuración física que se busca obtener es la de la flor de loto, que de forma natural posee el fenómeno de autolimpieza que se desea para los recubrimientos de este trabajo.

Palabras clave

Módulo solar; eficiencia; vidrio; plasma-polimerización; hidrofugacidad; anti-desgaste; adhesión.

ABSTRACT

This work deals with the study of atmospheric-pressure plasma coatings on glass surfaces in order to obtain a wear-resistant and water-repellent surface. These coatings must have a high wear resistance, because depending on the application they are focused on (solar panels for use in solar thermal power plants), they are exposed to an external environment that causes wear on the glass. On the other hand, the search for waterproofing (self-cleaning) is due to the fact that glass preservation has a direct impact on the efficiency of the plates.

The choice of the atmospheric-pressure plasma system is justified by the practicality of the application, since this type of plasma does not require confinement and makes it possible to control the coatings by means of process parameters. This gives it the versatility and control necessary for possible integration into a production line.

In this case, it has been decided to look for plasma coatings using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) as a precursor liquid and varying certain parameters to study how they affect the waterproofing of glass. This waterproofing property will be sought through the purely physical aspect of the coating, since the chemical component of the coating, due to the nature of the precursor, is hydrophilic and has been shown to lose effectiveness over time, while a good physical configuration will ensure the durability of the waterproofing property. The physical configuration that we search is the one of the lotus flower, which naturally possesses the self-cleaning phenomenon desired for the coatings of this work.

Key words

Solar module; efficiency; glass; plasma polymerization; waterproofing; anti-wear; adhesion; solar module.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1. Introducción	1
1.2. Antecedentes.....	2
2. OBJETIVOS	5
2.1. Propiedad autolimpiante SC	5
2.2. Propiedades AW y AD	6
3. MÉTODO DE TRABAJO	9
3.1. Deposición de recubrimientos utilizando plasma atmosférico	11
3.2. Equipos utilizados y métodos de medición	13
3.2.1. Máquina de plasma.....	14
3.2.2. Perfilómetro.....	16
3.2.3. SEM (Microscopía Electrónica de Barrido)	18
3.2.4. Cámara e Image J.....	18
3.2.5. Nomenclatura utilizada.....	20
4. DESARROLLO Y RESULTADOS	21
4.1. Desarrollo de grupos	21
4.1.1. Grupo 1	24
4.1.2. Grupo 2	27
4.1.3. Grupo 3	30
4.1.4. Grupo 4	33
4.1.5. Grupo 5	35
4.2. Imágenes SEM	39
4.2.1. Grupo 1	39
4.2.2. Grupo 4	41
4.2.3. Grupo 5	43
4. CONCLUSIONES	47

5. BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXO 1. PARÁMETROS DE LAS MUESTRAS REALIZADAS.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Sistemas de captación de energía solar y colocación del recubrimiento R _{sup}	1
Figura 2 Tasa de desgaste del vidrio recubierto frente al vidrio sin recubrir (Múgica Vidal, 2017)	2
Figura 3 Proceso de plasma-polimerización (Múgica Vidal, 2014).....	2
Figura 4 Esquema de las propiedades de los recubrimientos buscados	5
Figura 5 [a] Estructura hoja de loto [b] Propiedad autolimpiante de la hoja de loto	6
Figura 6 Sistema de plasma utilizado	11
Figura 7 Proceso de formación del recubrimiento mediante plasma-polimerización	12
Figura 8 Mecanismos de crecimiento en TPE y en vidrio	13
Figura 9 Equipo de plasma utilizado	14
Figura 10 Electroválvulas del equipo de plasma	15
Figura 11 Selección de gases a utilizar.....	15
Figura 12 Pantalla de ajuste del tamaño de la muestra y del recorrido del recubrimiento.....	16
Figura 13 Perfilómetro utilizado.....	17
Figura 14 Ejemplo de gráficas obtenidas mediante el perfilómetro y procesadas con el programa Taly Profile	17
Figura 15 Resultados obtenidos mediante el procesamiento de las gráficas con el programa Taly Profile.....	18
Figura 16 Imagen de una gota de agua con el ajuste del Image J.....	19
Figura 17 Parámetros para el ajuste de la curva y ángulo devuelto por el Image J	19
Figura 18 Imagen de una gota sobre el vidrio sin tratar	23

Figura 19 Imagen de una gota sobre el vidrio pretratado [a] En el momento inmediatamente posterior a ser pretratado [b] Al día siguiente de ser pretratado, [c] A los dos días de ser pretratado, [d] A los ocho días de ser pretratado	24
Figura 20 Gráfica de la evolución de la hidrofiliicidad causada en el pretratamiento	24
Figura 21 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 1 (WCA vs PASADAS)	26
Figura 22 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 1 (RUGOSIDAD vs PASADAS)	27
Figura 23 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 2 (WCA vs PASADAS)	29
Figura 24 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 2 (RUGOSIDAD vs PASADAS)	30
Figura 25 Hoja de loto [a] Gotas sobre ella [b] Estructura al microscopio [c] Estructura analizada	31
Figura 26 Imagen del SEM a 2000 aumentos del recubrimiento multicapa del grupo 3. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.	32
Figura 27 Imagen del SEM a 5000 aumentos del recubrimiento multicapa del grupo 3. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.	32
Figura 28 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 4 (WCA vs GAP)	34
Figura 29 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 5.1 (WCA vs GAP)	36
Figura 30 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 5.2 (WCA vs GAP de la semilla)	38
Figura 31 Imagen del SEM de la muestra 13-N2-300-6-2-1,5-100 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra	

el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 40

Figura 32 Imagen del SEM de la muestra 15-N2-300-6-6-1,5-100 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 40

Figura 33 Imagen del SEM de la muestra 18-N2-300-6-24-1,5-100 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 40

Figura 34 Imagen del SEM de la muestra 3-N2-500-6-6-1,5-100 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 41

Figura 35 Imagen del SEM de la muestra 57-N2-300-12-6-1,5-200 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 42

Figura 36 Imagen del SEM de la muestra 58-N2-500-12-6-1,5-200 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 42

Figura 37 Imagen del SEM de la muestra 64-N2-300-18-12-1,5-100 a 2000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 43

Figura 38 Imagen del SEM de la muestra 66-N2-300-18-12-1,5-50 a 2000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 44

Figura 39 Imagen del SEM de la muestra 68 a 2000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte

superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 45

Figura 40 Imagen del SEM de la muestra 72 a 2000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 46

Figura 41 Relación entre pitch, GAP y potencia y WCA. Resultados del grupo 4 de ensayos (WCA vs GAP) 47

Figura 42 Imagen del SEM de la muestra 15 a 5000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 48

Figura 43 Imagen del SEM de la muestra 72 a 2000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra. 49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Magnitudes a variar y valores adoptados.....	22
Tabla 2. Grupo de ensayos 1	25
Tabla 3. Grupo de ensayos 2.1	27
Tabla 4. Grupo de ensayos 2.2.....	28
Tabla 5 Grupo de ensayos 3	31
Tabla 6. Grupo de ensayos 4.1	33
Tabla 7. Grupo de ensayos 4.2.....	33
Tabla 8. Grupo de ensayos 5.1	36
Tabla 9. Grupo de ensayos 5.2.....	37

DEFINICIONES Y ABREVIATURAS

SC: Self Cleaning (autolimpiante)

AW: Anti-Wear (resistente al desgaste)

AD: Promotor de la adhesión

WCA: Water Contact Angle (ángulo de contacto del agua)

PP: Plasma-Polimerización

GAP: Distancia en mm de la pistola de plasma a la muestra a recubrir

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1. Introducción

Actualmente se buscan fuentes de energía que no dependan de los combustibles fósiles y a la vez que garanticen un suministro estable de energía. Una de las fuentes de energía con las que se trabaja, es la energía solar, ya que es una fuente inagotable de energía (a escala humana), aunque no garantiza un suministro estable. Otro de los problemas del uso de esta fuente de energía, es la eficiencia de los sistemas que se utilizan, que además se ven muy perjudicados por el entorno exterior.

Como sistemas de obtención de energía utilizando como fuente el sol, se utilizan placas que o bien transforman dicha energía en energía eléctrica o bien aprovechan la energía térmica del sol. En ambos casos el problema es similar, se requiere una gran cantidad de terreno para hacer que ese sistema genere altos niveles de energía, y por consiguiente, una gran cantidad de paneles instalados.

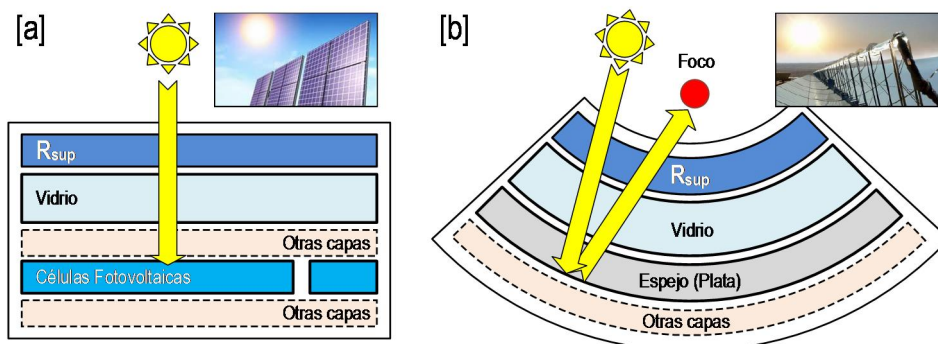


Figura 1 Sistemas de captación de energía solar y colocación del recubrimiento R_{sup}

Además, el mantenimiento de los paneles utilizados es elevado, puesto que el entorno exterior en el que se encuentran va ensuciando y desgastando la superficie de los paneles, lo que hace que la superficie se vaya haciendo progresivamente más opaca, impidiendo la transmisión de la radiación solar incidente hasta las células de los paneles fotovoltaicos o la superficie reflectante de los espejos y reduciendo por consiguiente la eficiencia del sistema.

Por estos motivos, se investiga la deposición de recubrimientos sólidos sobre vidrio para mejorar la resistencia al desgaste de la superficie, “con una reducción mínima de la tasa de desgaste de un 40% respecto a la del vidrio sin recubrir, y

promover su hidrofugacidad para potenciar su carácter autolimpiante y reducir el mantenimiento necesario” (Múgica Vidal, 2014).

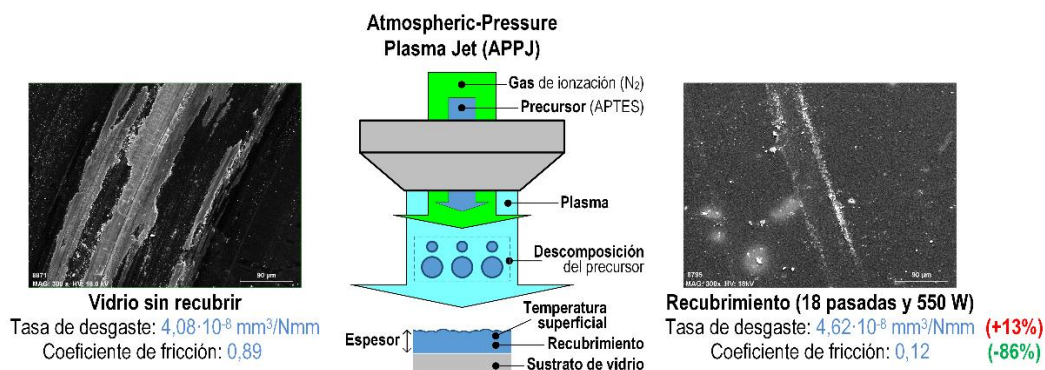


Figura 2 Tasa de desgaste del vidrio recubierto frente al vidrio sin recubrir (Múgica Vidal, 2017)

1.2. Antecedentes

La deposición de recubrimientos finos empezó a ganar interés a mediados del siglo XX, con el desarrollo de las técnicas CVD (*Chemical Vapour Deposition*) y PVD (*Physical Vapour Deposition*) (Merche et al, 2012).

La plasma-polimerización es el método que se ha utilizado para la realización de recubrimientos utilizando plasma. Mediante este método se pueden depositar finas capas (en fase gaseosa) sobre la superficie del material (Múgica Vidal, 2014).

Las características del recubrimiento a realizar dependerán de los parámetros utilizados en el recubrimiento (potencia; flujos; pasadas; GAP, que es la distancia de la pistola de plasma a la muestra; etc) y del precursor/es utilizado/s. De esta forma, se pueden buscar las características deseadas probando diferentes combinaciones, en el caso del presente trabajo, una resistencia al desgaste alta e hidrofugacidad.

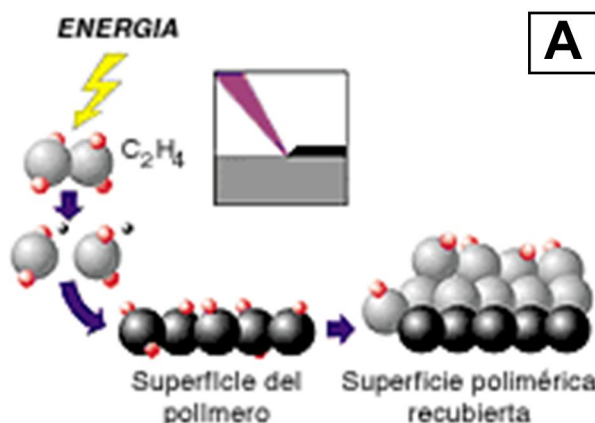


Figura 3 Proceso de plasma-polimerización (Múgica Vidal, 2014)

Para la realización de este método, se requiere de una máquina de plasma, que en este caso es una máquina que utiliza plasma frío en lugar del plasma convencional.

En cuanto a este equipo empleado, se contemplan varias características ventajosas que han llevado al énfasis en la utilización de éste para la investigación de los recubrimientos, como ya se ha visto en trabajos previos que utilizaban esta tecnología, como el de Múgica Vidal, 2014 entre otros.

- Lleva a cabo el proceso de deposición a temperaturas próximas a la del ambiente.
- Opera a presión atmosférica, evitando así el empleo de tecnologías de vacío.
- Permite un control de las características de los recubrimientos a través de los parámetros del proceso de plasma-polimerización, tales como el flujo de gas, la potencia empleada para generar el plasma, etc.
- Los recubrimientos generados no deterioran las propiedades del sustrato.
- Es un sistema más favorable que el convencional para la integración en un proceso productivo en línea.

Otra característica que se describe en trabajos anteriores es que “La energía y la carga eléctrica de las partículas que constituyen un plasma cambian bruscamente cuando entran en contacto con superficies sólidas. Se transfiere energía a las superficies” (Múgica Vidal, 2014).

A partir de esa premisa, se comprueba que cuando se realiza un recubrimiento con plasma frío, la superficie del sólido que se recubre se activa, es decir, que las moléculas de la superficie tratada se enlazan con componentes moleculares de otras sustancias. Esta activación se utiliza en todos los recubrimientos con plasma frío de este trabajo, ya que favorece la adhesión del recubrimiento que se realizará posteriormente.

Este pretratamiento, como se denominará, altera solamente la superficie del material a tratar, es decir, que las características del material a tratar seguirán siendo las mismas como se ha citado, por la naturaleza del plasma utilizado.

Uno de los estudios que más relevancia tiene para el desarrollo de este, es el de Múgica Vidal (2014), que ya realizó una serie de recubrimientos sobre vidrio

utilizando este tipo de plasma, pero buscando una combinación entre 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) y (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecil) trimetoxisilano (FLUSI), donde se vio que “la muestra recubierta con un 50% de APTES y un 50% de FLUSI adquirió la mejor combinación de hidrofugacidad y resistencia al desgaste” (Múgica Vidal, 2014).

En el caso del presente trabajo, el recubrimiento buscado será a través de un solo precursor, el APTES. Esto es así debido a que es menos contaminante que el FLUSI, tiene una mayor resistencia al desgaste, es promotor de la adhesión y es más barato, lo que favorece a la implantación en la industria, ya que la viabilidad económica es un factor determinante en muchas inversiones. Por otro lado, al lograr un recubrimiento que aporte hidrofugacidad mediante la propia morfología física y sin apoyarse de la parte química (ya que el APTES provoca hidrofiliidad que va desapareciendo con el tiempo), garantiza un mayor control del recubrimiento, ya que es más sencillo al depender de menos factores.

Además este aspecto, dotará de mayor conocimiento de cómo afectan los parámetros del plasma a la morfología física, y por tanto, al ángulo de contacto.

2. OBJETIVOS

El presente proyecto pretende el desarrollo de recubrimientos multifuncionales (RMF) aplicados sobre la superficie del vidrio, que mejoren la eficiencia energética de los módulos solares (colectores y paneles fotovoltaicos).

La mejora de la eficiencia provista por estos recubrimientos será posible gracias a la disminución del impacto negativo de los factores identificados anteriormente (suciedad y desgaste superficial). Para que esto sea posible es preciso que los recubrimientos aplicados provean simultáneamente de las siguientes propiedades funcionales: hidrofugacidad (autolimpiante, SC), antidesgaste (AW) y promotor de la adhesión (AD). Estas propiedades funcionales serán provistas a partir de un recubrimiento (R_{sup}) aplicado en la cara superior del vidrio de los paneles y colectores solares mediante un proceso de plasma-polimerización (PP) a presión atmosférica. Este recubrimiento se configurará a partir de partículas de SiO_2 de distintos tamaños y distribuciones que reproducirán simultáneamente el efecto “hoja de loto” (auto-limpiante).

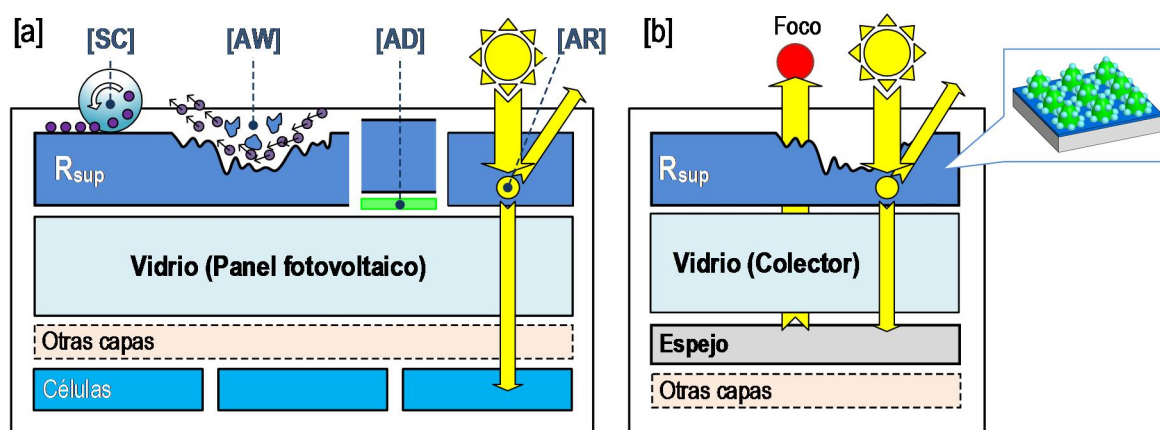


Figura 4 Esquema de las propiedades de los recubrimientos buscados

2.1. Propiedad autolimpiante SC

La aplicación de recubrimientos autolimpiantes ha sido un tema de interés durante los últimos años. La capacidad auto-limpiante de una superficie puede obtenerse mediante recubrimientos super-hidrófugos o super-hidrófilos. A su vez, la super-hidrofugacidad puede conseguirse mediante el diseño de estructuras Nano/Micro-jerárquicas sobre una superficie hidrófila o modificando una superficie rugosa empleando materiales de baja energía superficial. Teniendo en cuenta que la superficie del vidrio es hidrófila y se pretende proveer a su superficie con la generación de la propiedad auto-limpiante mediante la

opción de hidrofugacidad, habrá que crear estructuras Nano/Micro-jerárquicas (super-hidrofugacidad) similares a las estructuras de “hoja de loto” (Figura 5.a) que poseen dicha propiedad. Cuando se deposita una gota de agua sobre la misma, permite la formación de cavidades (poros) llenas de aire que reducen el área de contacto entre la gota y la propia superficie. Esto da lugar a un ángulo de contacto con el agua (WCA) muy elevado ($WCA \geq 150^\circ$), un ángulo de deslizamiento (WSA) bajo ($WSA \leq 10^\circ$) y una fuerza de adhesión mínima (Figura 5.b). Este hecho hace que las gotas de agua rueden fácilmente, llevándose consigo el polvo y restos de suciedad presentes.

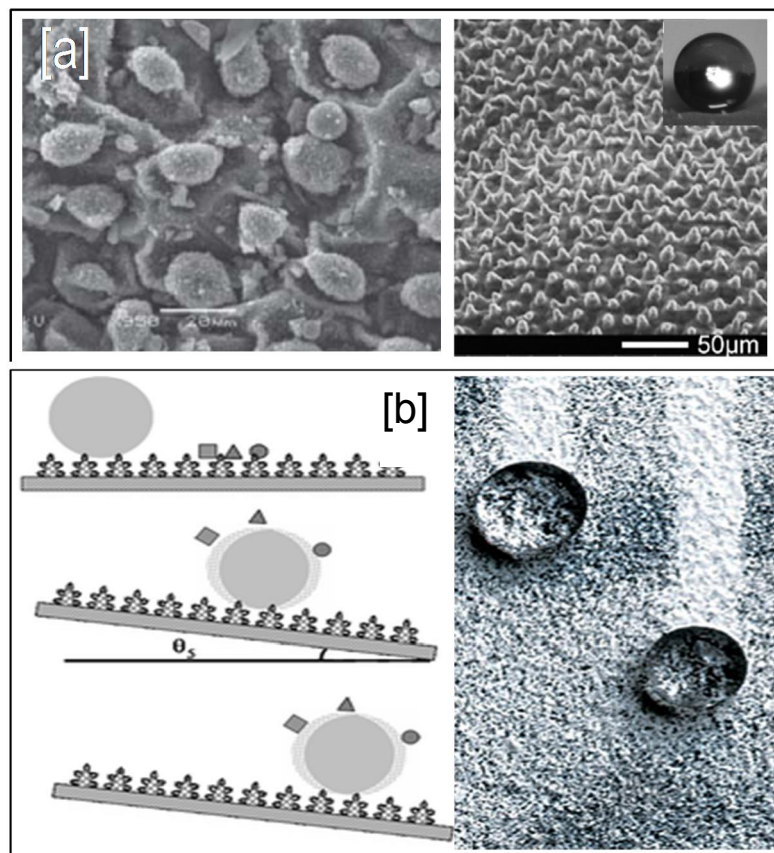


Figura 5 [a] Estructura hoja de loto [b] Propiedad autolimpiante de la hoja de loto

2.2. Propiedades AW y AD

Para que los recubrimientos con propiedades funcionales **SC** sean efectivos, deben poseer una durabilidad similar a la vida útil del módulo solar. La durabilidad del recubrimiento puede verse reducida por su desgaste o por una pérdida adhesión del mismo con el vidrio. Cualquier propiedad funcional debe tener presente que su efectividad debe ser duradera en el tiempo. Varios trabajos han estudiado la durabilidad de recubrimientos aplicados sobre vidrio y han

demostrado la efectividad de aquellos que están basado en SiO_2 , Múgica Vidal, 2014 y Múgica Vidal, 2017 es un ejemplo de ello, ya que estudia combinaciones entre APTES y FLUSI, demostrando que la resistencia al desgaste viene aportada por el APTES. Por ello, en este trabajo se realizarán los recubrimientos con APTES, ya que, utilizado de precursor, garantiza deposiciones de SiO_2 .

Por otro lado, para promover la adhesión, como se ha comentado anteriormente, se utilizan pretratamientos sobre el vidrio que activan la superficie haciendo que los recubrimientos se adhieran correctamente a esta. Esta propiedad también la estudió Múgica Vidal, 2014 como se ha citado en el apartado 1.2. Antecedentes, en el que se cita una frase de ese mismo trabajo que indica que el plasma frío ayuda a promover la adhesión de recubrimientos posteriores, lo que es considerado una ventaja en el presente trabajo, ya que es una característica necesaria para crear los recubrimientos multicapa hidrófugos y resistentes al desgaste que se pretende.

3. MÉTODO DE TRABAJO

Tras la exposición de los objetivos, el método de trabajo a seguir será el de realizar cuadrículas de pruebas para ir adquiriendo conocimiento sobre los parámetros del plasma y cómo afectan a los recubrimientos realizados.

Para la realización del trabajo se ha seguido una metodología de trabajo que ha consistido en dos grandes fases, que en algún caso, se han visto solapadas:

1. Elaboración de muestras con recubrimientos simples
2. Elaboración de muestras con recubrimientos multicapa

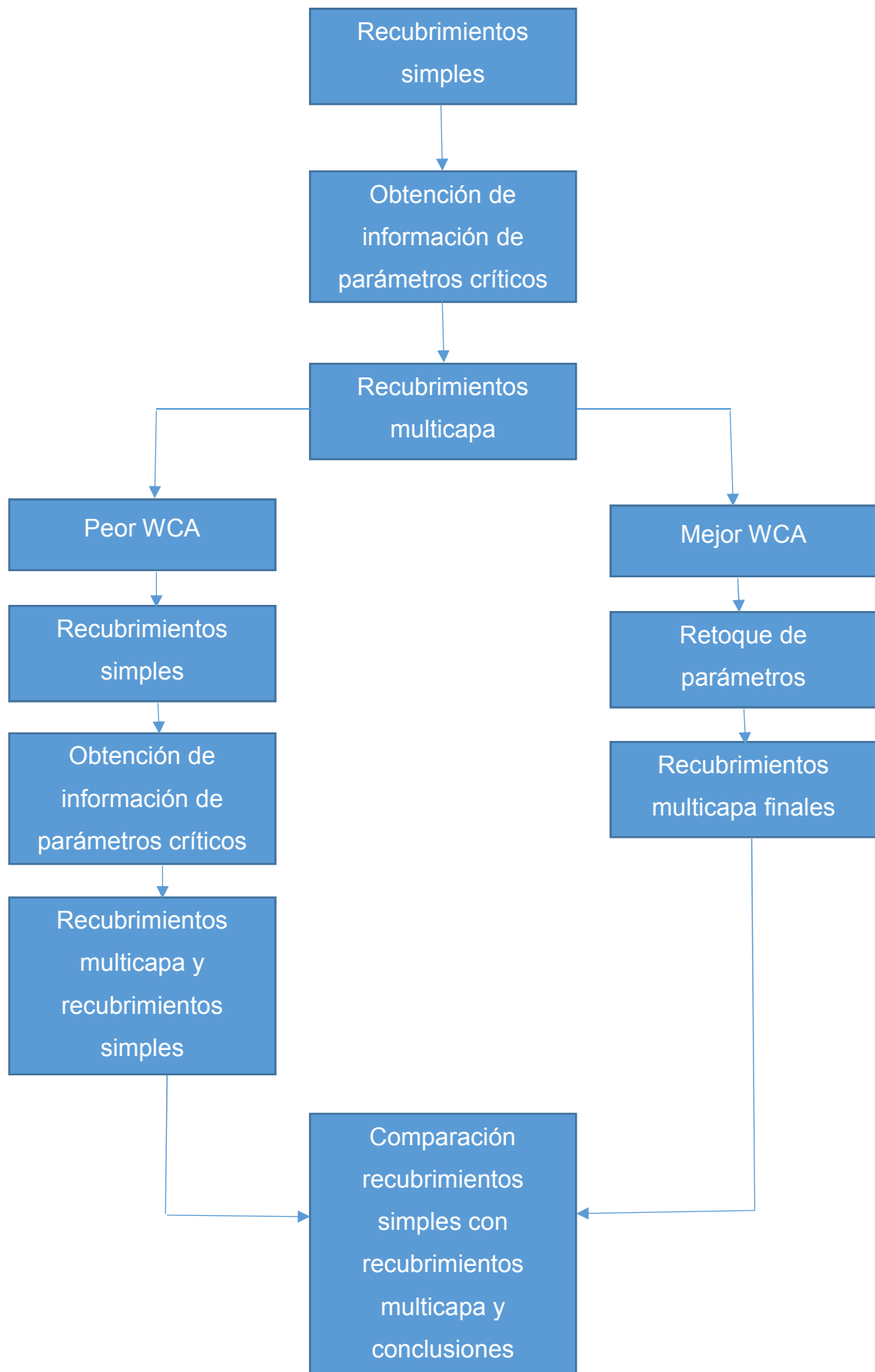
El objetivo de la primera fase era el de dar apoyo a la segunda fase, de modo que en un primer barrido se viese qué parámetros afectaban en gran medida al WCA y cómo le afectaban. Así pues, se fueron configurando grupos de muestras en los que se variaban unos parámetros concretos y así se podía comparar mediante gráficas cómo afectaban a la característica a estudiar, que es el WCA.

Además, en la primera fase de la realización de muestras, se medían 3 gotas de agua por muestra en un tiempo inicial desde la creación de la muestra pequeño y una semana después de la realización de esa medición. De este modo se veía la evolución del recubrimiento.

Para la obtención del ángulo de contacto de la muestra, se realizaba un promedio de las 6 gotas medidas.

En la segunda fase se comenzó a elaborar recubrimientos multicapa a partir de los conocimientos obtenidos en los recubrimientos simples sobre los parámetros críticos del plasma. La idea era ver resultados positivos con el tipo de configuración que se estaba probando y así seguir en esa fase modificando los parámetros para afinar la muestra, pero al ver que se conseguían valores bajos de WCA, se decidió volver a la primera fase y abordar los recubrimientos multicapa en una última fase de pruebas junto con modificaciones de parámetros que no se consideraran críticos y que quizá podrían aportar algo de información extra, junto con otros parámetros críticos para tratar de buscar un recubrimiento simple con gran WCA para compararlo con los recubrimientos multicapa y su morfología física en valores de WCA similares.

Por lo tanto, el diagrama de flujo sería algo así:



3.1. Deposición de recubrimientos utilizando plasma atmosférico

En relación con el método de aplicación de este tipo de recubrimientos funcionales sobre vidrio, aunque existen varias posibilidades documentadas, el equipo empleará el método plasma-polimerización empleando equipos de plasma atmosférico no equilibrado o frío (Atmospheric Pressure Plasma Jet, **APPJ**). La selección de los precursores a ser depositados y los parámetros operativos del plasma (variables de entrada), determinan las características específicas del recubrimiento obtenido. Esta versatilidad es de vital importancia cuando se pretende aplicar varias propiedades funcionales de manera simultánea. Otra característica que hace muy atractiva esta tecnología es que opera a temperatura ambiente y a presión atmosférica, lo que facilita en gran medida su posible aplicación en líneas de producción ya existentes.

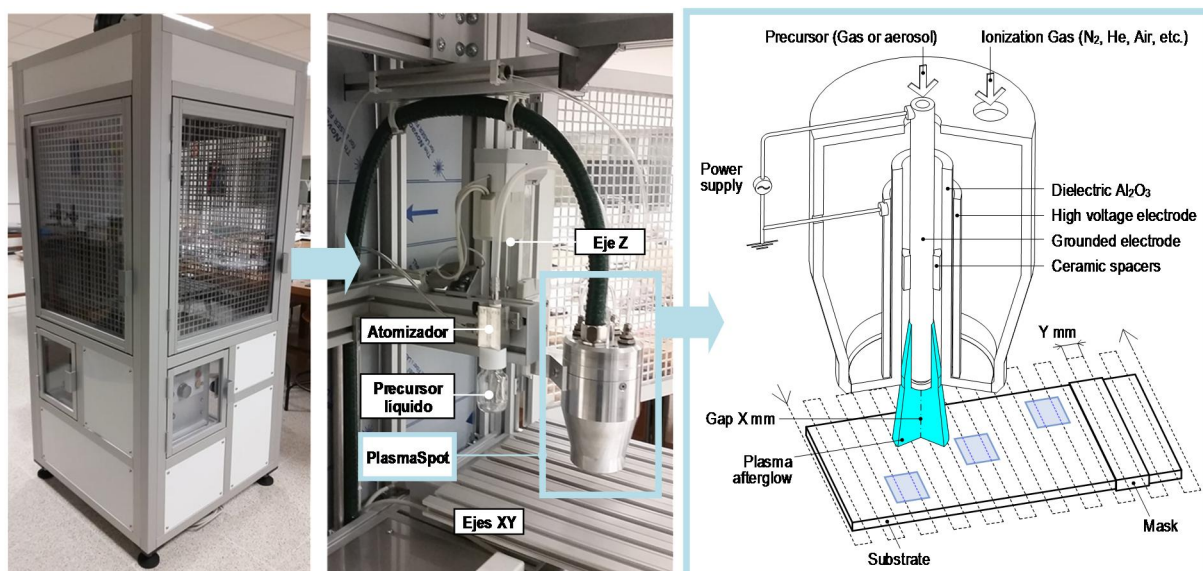


Figura 6 Sistema de plasma utilizado

El equipo **APPJ** empleado (Figura 6) consiste en dos electrodos coaxiales, entre los cuales circula el gas que generará el plasma. El electrodo exterior está conectado a tierra, mientras que el interior es excitado con una determinada frecuencia (corriente de alta tensión). A través del electro interno se introduce el precursor (gas o líquido atomizado) hasta la zona de actuación del plasma. En este momento, el precursor se transforma según las reacciones de la fase gas del plasma.

En la Figura 7 se muestran las diferentes fases del proceso de plasma-polimerización (PP) y formación de un recubrimiento. El crecimiento de los recubrimientos es un mecanismo complejo que sucede en varias etapas. En la

figura se muestran algunas de las variables de entrada del proceso de PP. En la zona entre la tobera y el sustrato se producen una serie de reacciones químicas complejas en fase gas que dan lugar a pequeños fragmentos, iones y radicales. Estas partículas son transportadas por difusión gas hasta la superficie del sustrato a la que llegan con cierta energía, interaccionan con la misma y quedan adsorbidas.

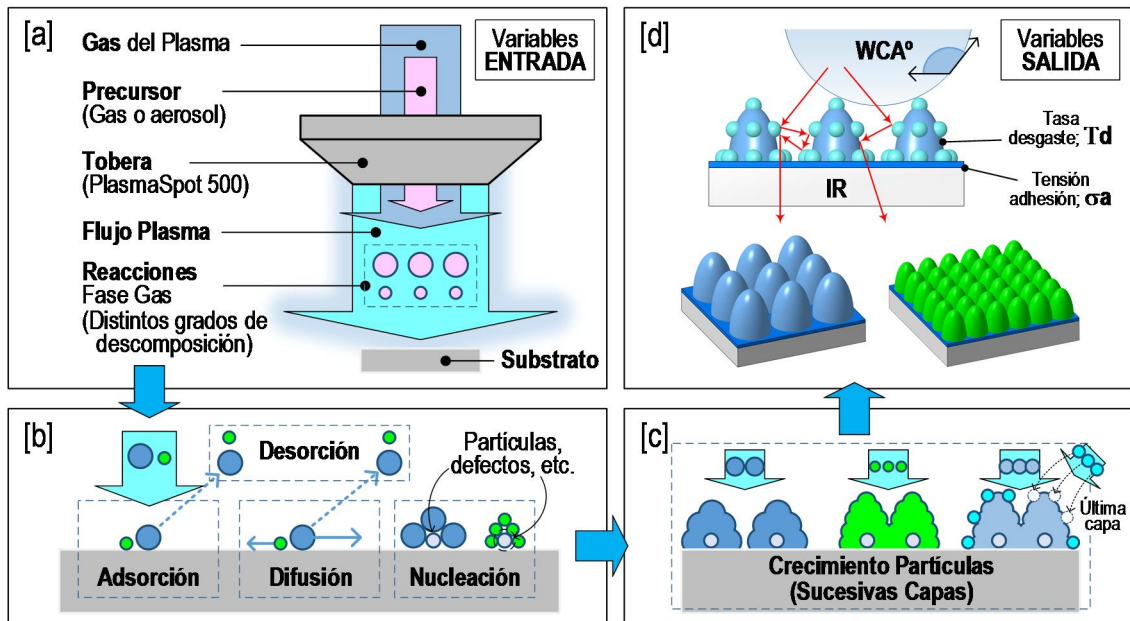


Figura 7 Proceso de formación del recubrimiento mediante plasma-polimerización

Posteriormente las partículas adsorbidas se difunden por la superficie saltando entre diferentes posiciones hasta encontrar una de mayor energía (escalones, defectos...) donde quedan enlazadas con la superficie, iniciando un sitio de nucleación. Tanto en el proceso de adsorción como en el de difusión existe la posibilidad de desorción. A continuación, comienza el desarrollo de los recubrimientos según el mecanismo de crecimiento de, por ejemplo, Volmer-Weber en tres fases: [a] nucleación, formación de agregados de partículas, [b] crecimiento del núcleo tanto por adsorción de núcleos pequeños por otros mayores o por coalescencia (fusión de dos núcleos) y [c] contacto entre núcleos y llenado de vacíos. Este proceso de crecimiento se detiene cuando se obtiene la morfología deseada.

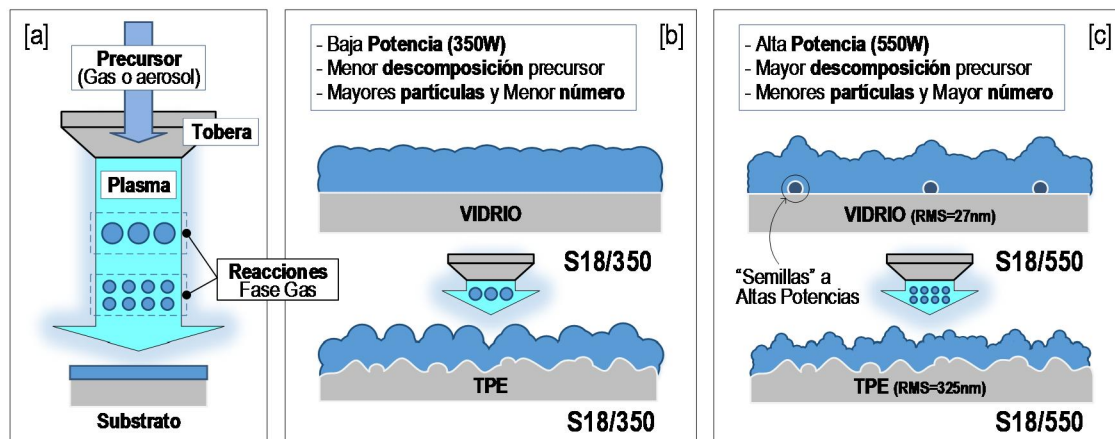


Figura 8 Mecanismos de crecimiento en TPE y en vidrio

La Figura 8 muestra 2 ejemplos de mecanismos de crecimiento en los que puede identificarse la influencia de la potencia del plasma (350-550 W) y la morfología del sustrato (vidrio o TPE). La potencia del plasma determina el grado de descomposición del precursor. Mayor potencia (550W): mayor descomposición, partículas menores y en mayor número. Menor potencia (350W): menor descomposición, partículas mayores y en menor número. Finalmente, se observa como la morfología del recubrimiento depositado después de 18 pasadas, depende de la morfología del sustrato de base y de la generación, en algunos casos, de semillas propiciadoras de nucleación (generadas a altas potencias).

Esto último, será la parte final del desarrollo de este estudio, ya que el método de trabajo irá orientado a crear cuadrículas de ensayos con las cuales se obtenga un conocimiento del tipo de recubrimientos que se realizarán en este caso, y en la fase final se tratará de aplicar dicho conocimiento a la obtención de un recubrimiento múltiple que cumpla con las características deseadas.

3.2. Equipos utilizados y métodos de medición

En este trabajo han sido necesarios equipos sin los cuales no se podría haber realizado, como la máquina de plasma atmosférico para la realización de pretratamientos de activación de la superficie y la deposición mediante plasma polimerización; el perfilómetro para comprobar la rugosidad de los recubrimientos, así como su espesor; una cámara que permita obtener fotos de las gotas para luego poder realizar las mediciones; un ordenador equipado con un programa de obtención de las fotos de la cámara en blanco y negro, que

disponga también del programa utilizado para la medición, el ImageJ (del que se hablará más adelante) y del programa para procesar los datos del perfilómetro, el Taly Profile; una micropipeta para poder depositar las gotas sobre las superficies tratadas; y consumibles como agua destilada, nitrógeno, APTES, guantes, vidrios...

En este caso, se explicará brevemente algún equipo utilizado.

3.2.1. Máquina de plasma

Esta máquina se encuentra alojada en la ampliación del politécnico y ha sido necesario un aprendizaje de su funcionamiento para, tras concluir el trabajo, haber conseguido manejarla de forma casi autónoma.

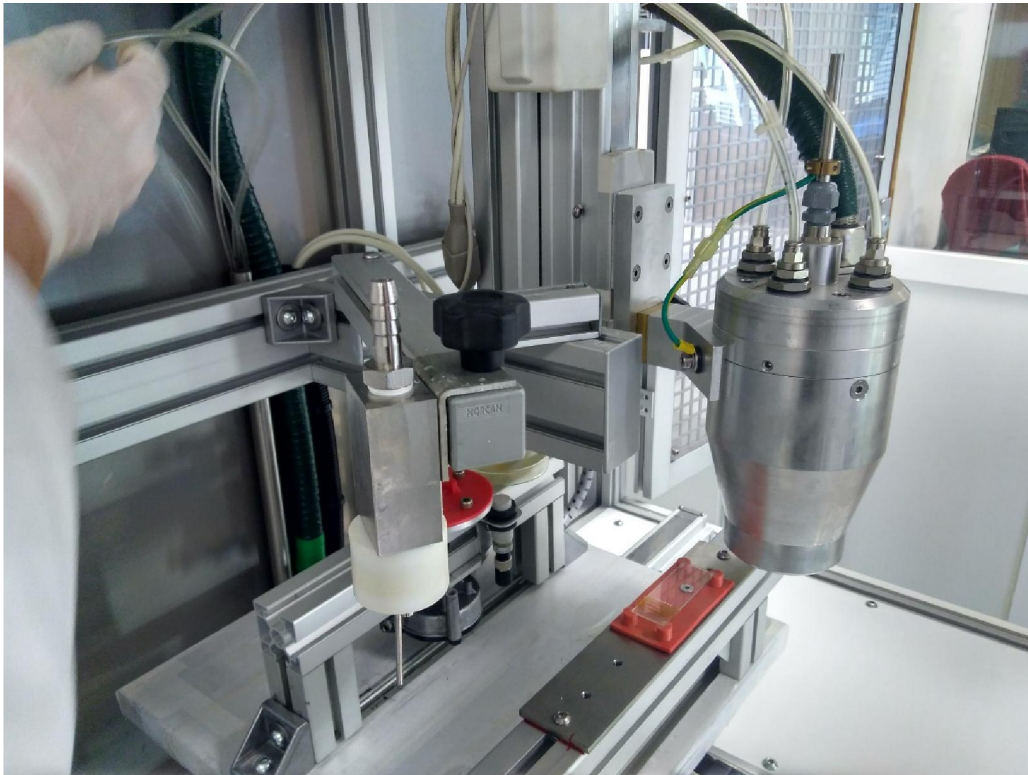


Figura 9 Equipo de plasma utilizado

El sistema de plasma dispone de versatilidad para trabajar con diferentes gases, por lo que, dependiendo del gas, posee diferentes ajustes. Una muestra de ello son los botones de encendido del plasma, donde se debe elegir el tipo de gas del plasma. Otro sistema de selección de gases se encuentra en las electroválvulas (Figura 10), donde se pueden regular los caudales, tanto del gas del plasma, como del precursor. En estas electroválvulas, a parte del flujo, se deben seleccionar tanto el gas del plasma, como el del precursor.



Figura 10 Electroválvulas del equipo de plasma

Además de en el botón de encendido y en las electroválvulas, hay que seleccionar los gases de trabajo en la pantalla. Se precisarán de 3 gases, el del plasma, el del precursor y el de refrigeración (Figura 11).

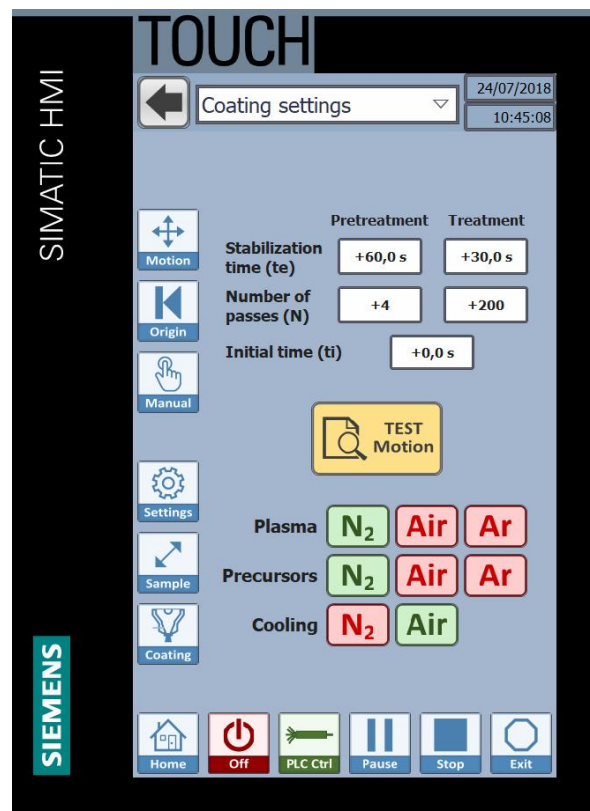


Figura 11 Selección de gases a utilizar

Junto con la posibilidad de trabajo con varios gases, existe la variación de potencias, de precursor y de tipo de recubrimiento. En este caso se recurrirá a un recubrimiento con barrido YX, y se configurará para que abarque toda la muestra y tenga la distancia entre la salida del plasma y la muestra (GAP) deseada.

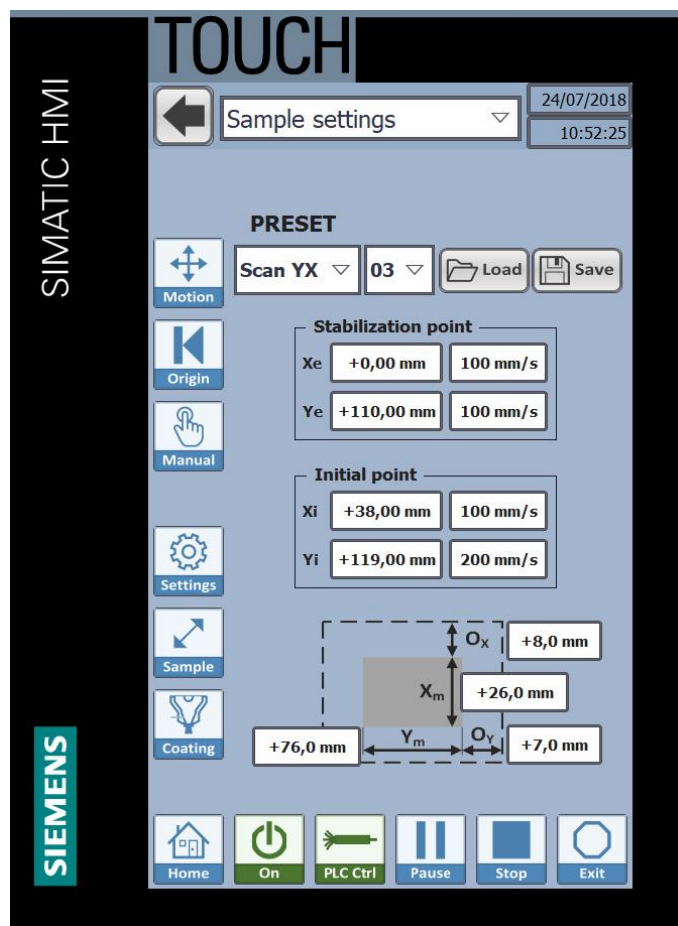


Figura 12 Pantalla de ajuste del tamaño de la muestra y del recorrido del recubrimiento

Otro parámetro susceptible de ser variado es el pitch, que marca la distancia en el eje X que se mueve la muestra tras cada pasada en el eje Y, es decir, la muestra se desplaza en el eje Y cubriendo toda la muestra longitudinalmente y después realiza un desplazamiento en X, que es el pitch, para ir barriendo toda la muestra.

3.2.2. Perfilómetro

Con el fin de obtener una información de los recubrimientos, en un primer momento se optó por utilizar un perfilómetro. Esta opción se utilizó durante los dos primeros grupos de recubrimientos, pero se terminó dejando atrás al comprobar que las medidas tenían mucha dispersión y no aportaban información

útil del perfil, puesto que éste variaba según la zona, como se pudo comprobar al llevar muestras al SEM.

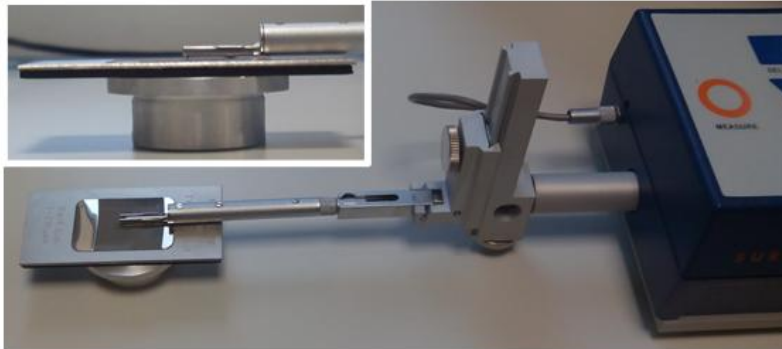


Figura 13 Perfilómetro utilizado

El programa utilizado para el estudio de los perfiles es el Taly Profile, que ha sido proporcionado por la Universidad, ya que está instalado en el ordenador utilizado para medir los perfiles. Este programa viene proporcionado junto con la adquisición del equipo de medida.

En las Figuras 14 y 15 se muestran gráficas obtenidas con el programa y la forma en la que proporciona los valores de rugosidad respectivamente.

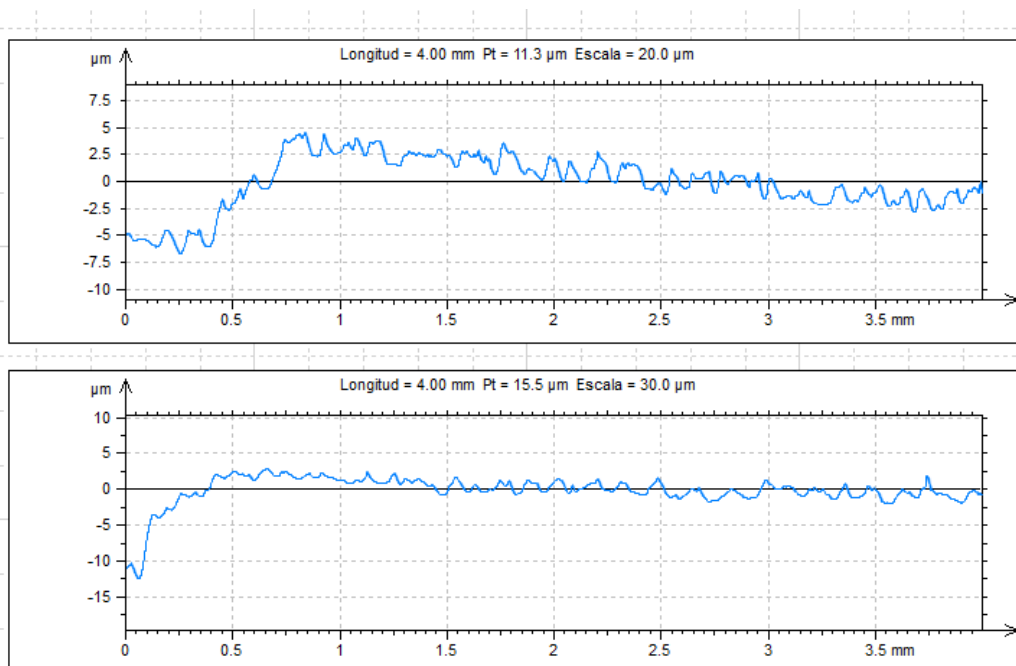


Figura 14 Ejemplo de gráficas obtenidas mediante el perfilómetro y procesadas con el programa Taly Profile

ISO 4287			
Parámetros de amplitud – Perfil de rugosidad			
Rp	0.320	μm	Filtro gaussiano, 0.8 mm
Rv	0.338	μm	Filtro gaussiano, 0.8 mm
Rz	0.657	μm	Filtro gaussiano, 0.8 mm
Rc	0.509	μm	Filtro gaussiano, 0.8 mm
Rt	1.46	μm	Filtro gaussiano, 0.8 mm
Ra	0.157	μm	Filtro gaussiano, 0.8 mm
Rq	0.181	μm	Filtro gaussiano, 0.8 mm
Rsk	-0.257		Filtro gaussiano, 0.8 mm
Rku	3.82		Filtro gaussiano, 0.8 mm
Parámetros de relación de material - Perfil rugosidad			
Rmr	91.7	%	c = 1 μm bajo el pico máximo, Filtro gaussiano, 0.8 mm
Rdc	0.189	μm	p = 20%, q = 80%, Filtro gaussiano, 0.8 mm

Figura 15 Resultados obtenidos mediante el procesamiento de las gráficas con el programa Taly Profile

3.2.3. SEM (Microscopía Electrónica de Barrido)

Esta técnica consiste en la utilización de un haz de electrones para obtener una imagen de la superficie analizada. El haz de electrones barre la superficie de la muestra e interactúa con ella, provocando la emisión de electrones secundarios y electrones retrodispersados que mediante un detector dan lugar a la formación de una imagen de alta resolución (Música Vidal, 2014).

Para obtener una imagen clara de su superficie, la muestra analizada debe cumplir los siguientes requisitos:

- Estar seca, exenta de líquidos y humedad.
- Ser conductora. En caso contrario, se debe llevar a cabo un tratamiento de metalización con oro o de evaporación de carbono.
- El tamaño máximo de la muestra debe ser alrededor de 1 cm de altura.

3.2.4. Cámara e Image J

Para la comprobación de los resultados del trabajo, se decidió optar por utilizar una cámara que capturase las gotas depositadas sobre el vidrio recubierto, junto con un programa de captura que permitiese dar a las fotos el formato blanco y negro. La razón por la cual se decide optar por esto, es porque ya se tenía el conocimiento del programa Image J, que permite generar una curva de ajuste a la gota de la imagen, devolviendo el ángulo que forma esa gota con el contacto, que es una magnitud que permite estudiar la capacidad de autolimpieza, ya que están directamente relacionados.

Este programa es de libre distribución y puede descargarse en la siguiente página: <https://imagej.nih.gov/ij/>.

Además del programa, se crean plugins para complementarlo, uno de los cuales se utiliza en el presente trabajo, es el que permite la medición del ángulo de contacto de las gotas, que se puede descargar desde este enlace: <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/>.

La limitación principal del programa, es que sólo es capaz de procesar imágenes en blanco y negro, por ello se recurre al programa de captura con filtro de blanco y negro.

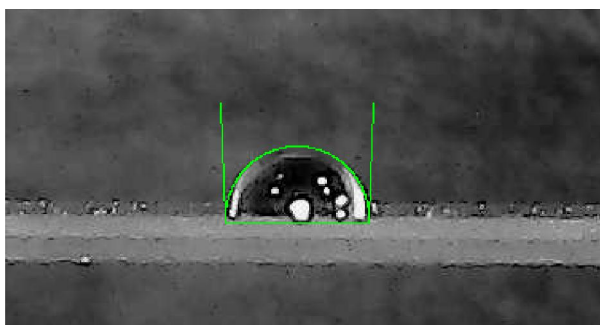


Figura 16 Imagen de una gota de agua con el ajuste del Image J

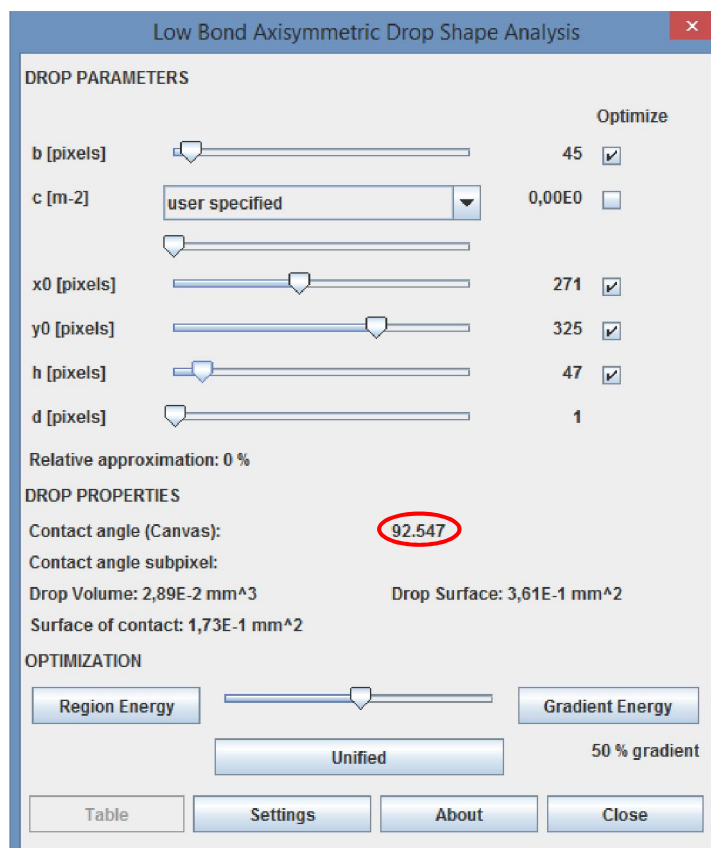


Figura 17 Parámetros para el ajuste de la curva y ángulo devuelto por el Image J

Como se aprecia en las imágenes anteriores, en la imagen de estudio se genera una curva que engloba la gota, que se irá posicionando y ajustando hasta dejarla igual a la gota de estudio. De este modo, en la pantalla de controles aparecerá el ángulo de contacto de la figura generada (círculo rojo en la Figura 17). Este apartado del Image J es el plugin citado antes, utilizando el llamado LB-ADSA, situado en la pestaña Plugins/drop_analysis.

Para el formato en blanco y negro de las imágenes, se optó por utilizar el programa de captura del ordenador, que permite editar las imágenes obtenidas y aplicarles el filtro de blanco y negro. Para esta función puede servir cualquier programa de captura del que se disponga y que permita edición o captura en blanco y negro.

3.2.5. Nomenclatura utilizada

Con el fin de identificar cada muestra con el recubrimiento empleado para realizarla, se crea una nomenclatura que consta de:

- Número de muestra
- Gas utilizado para el plasma
- Potencia del plasma en W.
- GAP en mm.
- Número de pasadas
- Flujo de precursor en slm.
- Velocidad en mm/s.

Quedando así, por ejemplo, la de una muestra al azar:

15-N2-300-6-6-1'5-100

En el Anexo 1 puede consultarse la tabla con todas las muestras realizadas.

4. DESARROLLO Y RESULTADOS

Para comenzar con el trabajo, se seguirá la metodología explicada en el apartado anterior.

4.1. Desarrollo de grupos

Como se ha citado anteriormente, el trabajo se irá realizando mediante grupos de ensayos, de los cuales se espera obtener el conocimiento para la realización de un recubrimiento final que recoja las propiedades citadas en los objetivos, o que al menos, cumpla 3 de las 4 citadas.

Para los grupos de ensayos, se irán variando los parámetros que se consideren significativos o de los que se pretende obtener conocimiento, como pueden ser algunos de los siguientes parámetros de estudio:

- Gas del plasma: es el gas que se utiliza para la generación del plasma. Para este estudio, el gas utilizado será nitrógeno y no se realizará ninguna variación en las pruebas, por lo que será una constante en todos los recubrimientos realizados. El valor del flujo, constante también, ha sido de 80slm para todas las muestras.
- Potencia: este parámetro es uno de los más importantes, ya que, como se ha visto en otros trabajos sobre otros materiales, afecta al grado de descomposición de las partículas y a su cantidad. Por ello, será uno de los parámetros que se varíen en función de lo que se busque en cada capa del recubrimiento final.
- GAP: esto indica la distancia de la pistola del plasma a la superficie a tratar. En gran medida afecta a cómo llegan las partículas al material.
- Número de pasadas: el número de pasadas puede afectar al grosor del recubrimiento y a la morfología, ya que un exceso de pasadas, podría igualar la superficie, aunque es un parámetro que se estudiará para conocer la realidad de cómo afecta.
- Precursor: es la sustancia que se utiliza para la plasma-polimerización (que es el método de deposición que se va a utilizar). El precursor utilizado, al igual que el gas del plasma, no variará en este estudio, puesto que se busca un recubrimiento con una determinada composición de óxidos de silicio que garantiza el APTES. La búsqueda de este recubrimiento radica en su utilidad, ya que una propiedad

necesaria es la resistencia al desgaste, proporcionada a través de la composición del recubrimiento. Por otro lado, realizar recubrimientos con este precursor, hace que los resultados de hidrofugacidad obtenidos, sean por morfología física y no por agentes químicos como en estudios anteriores, ya que el APTES, como se ha estudiado anteriormente, promueve la hidrofiliidad.

- Flujo de precursor: es la cantidad de precursor que va a pasar por la pistola. En este caso, se variará en alguna prueba, pero no será uno de los principales parámetros para combinar, ya que interesan más aquellos parámetros que afecten en gran medida a la morfología física del recubrimiento y de una forma directa. Los valores entre los que se ha mantenido han sido de 1slm. en las variaciones y el valor que se ha utilizado en mayor medida ha sido el de 1,5slm.
- Velocidad del recubrimiento: este parámetro de máquina indica la velocidad con la que se mueve la pistola sobre la superficie a recubrir. Se van a realizar algunas pruebas con este parámetro para estudiar cómo puede afectar a la naturaleza del recubrimiento, que se mostrarán en la Tabla 1.

Tabla 1 Magnitudes a variar y valores adoptados

MAGNITUD	VALORES
POTENCIA	200, 300, 400 y 500W
GAP	6, 12, 18 y 24mm
NÚMERO DE PASADAS	2, 3, 6, 12, 18 y 24 pasadas
FLUJO DE PRECURSOR	1 y 1,5 slm
VELOCIDAD DEL RECUBRIMIENTO	50, 100, 150 y 200 mm/s
PITCH	2 y 4 mm

Antes de comenzar con las pruebas, había que tener una referencia del ángulo de contacto del vidrio sin ningún tipo de recubrimiento, por lo que se midió y se obtuvo un valor de unos 31,8° (Figura 18).

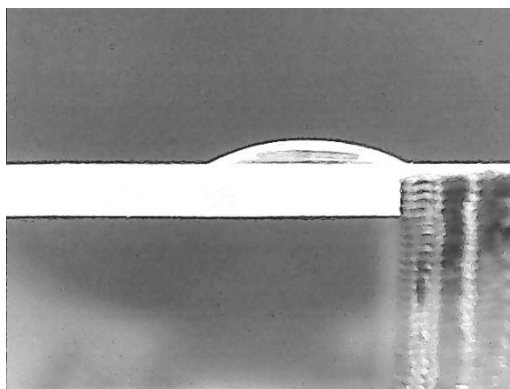


Figura 18 Imagen de una gota sobre el vidrio sin tratar

Otra prueba que había que realizar como paso previo, era la de estudiar cómo afectaba el pretratamiento o activación de la superficie al ángulo de contacto. Para ello, se midió una muestra con un pretratamiento en diferentes plazos de tiempo (Figura 19), para así comprobar qué efecto tenía en el tiempo esa hidrofiliicidad y si iba a ser un factor que determinase la calidad del recubrimiento, esto se puede ver en la Figura 20.

Tras la realización del pretratamiento sobre una muestra, se pudo comprobar que activar la superficie, la dotaba de mucha hidrofiliicidad en el instante 0 del pretratamiento, pero que se iba disminuyendo con el tiempo, dando lugar a ángulos de contacto mayores. Esto muestra que las propiedades químicas se ven alteradas con el tiempo.

Este comportamiento supondrá una ventaja, ya que el objetivo es que el recubrimiento se adhiera (de modo que se realizará justo después de la activación de la superficie), pero que no afecte a las propiedades de hidrofugacidad que se pretenden conseguir (que se verán recuperadas con el transcurso del tiempo) ya que la dotación de hidrofugacidad será por medio de la morfología física del recubrimiento y las propiedades físicas no se verán alteradas.

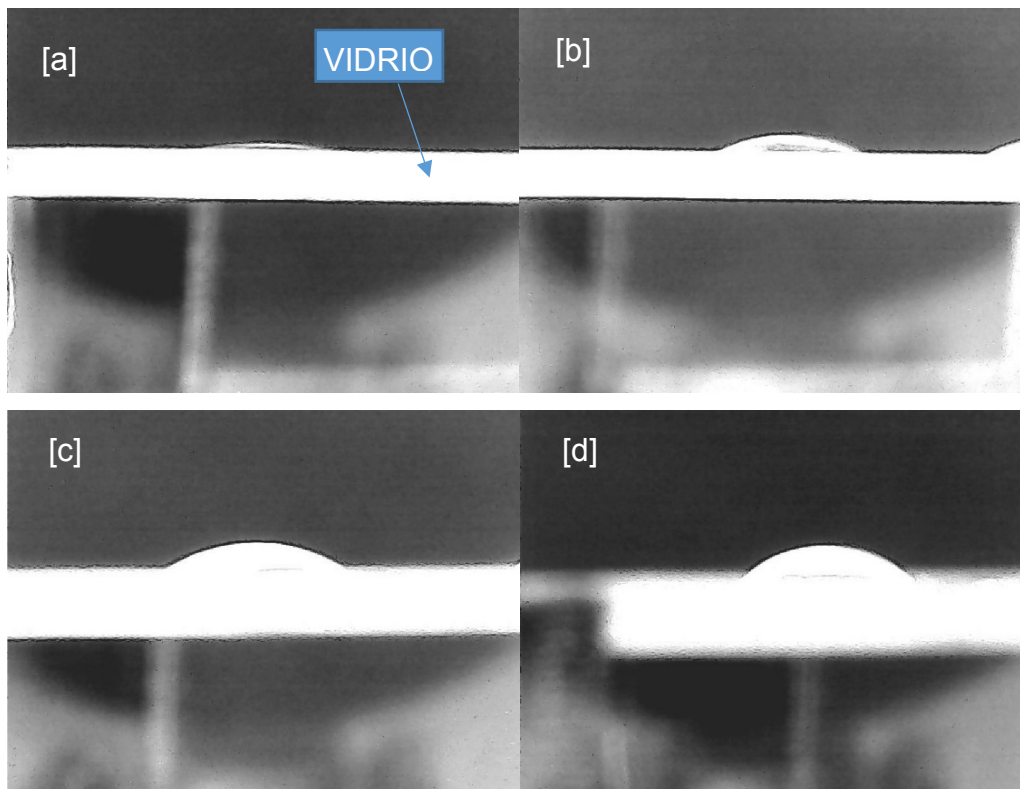


Figura 19 Imagen de una gota sobre el vidrio pretratado [a] En el momento inmediatamente posterior a ser pretratado [b] Al día siguiente de ser pretratado, [c] A los dos días de ser pretratado, [d] A los ocho días de ser pretratado

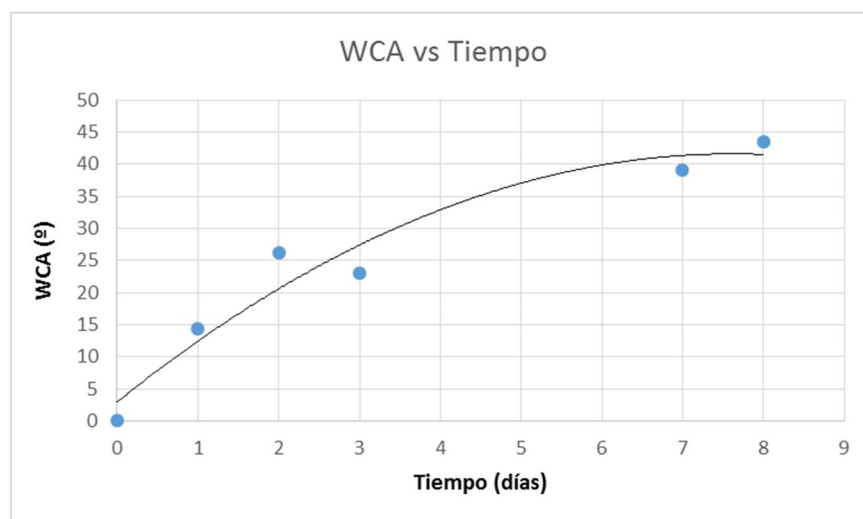


Figura 20 Gráfica de la evolución de la hidrofiliidad causada en el pretratamiento

4.1.1. Grupo 1

Para el grupo de ensayos 1, que será el mayor en cantidad, se prepara una cuadrícula en la cual se van a probar 4 potencias diferentes y se van a recubrir con 6 números diferentes de pasadas, quedando la cuadrícula de la siguiente forma:

Tabla 2. Grupo de ensayos 1

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
1	500	6	2	1,5	100	2
2	500	6	3	1,5	100	2
3	500	6	6	1,5	100	2
4	500	6	12	1,5	100	2
5	500	6	18	1,5	100	2
6	500	6	24	1,5	100	2
7	400	6	2	1,5	100	2
8	400	6	3	1,5	100	2
9	400	6	6	1,5	100	2
10	400	6	12	1,5	100	2
11	400	6	18	1,5	100	2
12	400	6	24	1,5	100	2
13	300	6	2	1,5	100	2
14	300	6	3	1,5	100	2
15	300	6	6	1,5	100	2
16	300	6	12	1,5	100	2
17	300	6	18	1,5	100	2
18	300	6	24	1,5	100	2
19	200	6	2	1,5	100	2
20	200	6	3	1,5	100	2
21	200	6	6	1,5	100	2
22	200	6	12	1,5	100	2
23	200	6	18	1,5	100	2
24	200	6	24	1,5	100	2

Tras la realización de este grupo de ensayos, se pasó a medir el ángulo de contacto y la rugosidad con las herramientas anteriormente citadas. El ángulo de contacto proporciona una medida precisa y directa de la magnitud que se desea conseguir, por lo que aporta gran información de cómo se comportan los recubrimientos, mientras que la rugosidad, al tener perfiles tan diferentes y que varía según la zona estudiada, no dio una información tan directa como el ángulo

de contacto. Esto lleva a ver la rugosidad como un dato de menor relevancia en lo consecutivo del estudio y se sustituye por métodos de visualización microscópica, que arrojan una imagen del recubrimiento que se ha realizado.

Con los datos recogidos, al graficar los resultados y enfrentarlos entre ellos, se pudo comprobar cómo afectaban el número de pasadas y la potencia (Figura 21). De modo que se podían obtener las primeras conclusiones, que en este caso, parecían avalar el conocimiento previo con otro tipo de materiales y sustratos sobre los cuales realizar los recubrimientos.

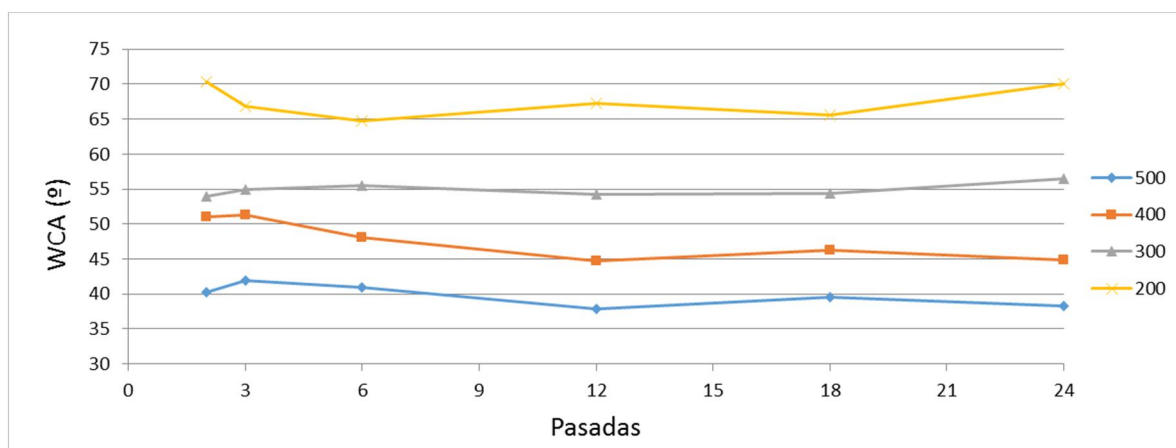


Figura 21 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 1 (WCA vs PASADAS)

Como se aprecia en la Figura 21, se ve una clara relación entre el ángulo de contacto y la potencia, generando un mayor ángulo de contacto aquellas muestras que se trataron con una potencia de plasma menor. En el caso de las muestras tratadas con potencia 200W, llega a producirse un problema de pérdida de transparencia en el vidrio al depositar sobre la muestra el precursor sin reaccionar por falta de potencia. De modo que estas muestras rápidamente se desecharon y se pasó a considerar las muestras de 300W como las mejores en términos de ángulo de contacto. Todas estas muestras se midieron en un corto plazo de tiempo desde su tratamiento (3 primeras mediciones al día siguiente y 3 mediciones posteriores a la semana de realizar el recubrimiento), lo que perjudicó al valor final de ángulo de contacto.

Por otro lado, se graficó la relación entre la problemática rugosidad (por la variedad del recubrimiento a lo largo de la muestra), y las pasadas para tratar de encontrar relaciones que uniesen la morfología física del recubrimiento con el ángulo de contacto (Figura 22).

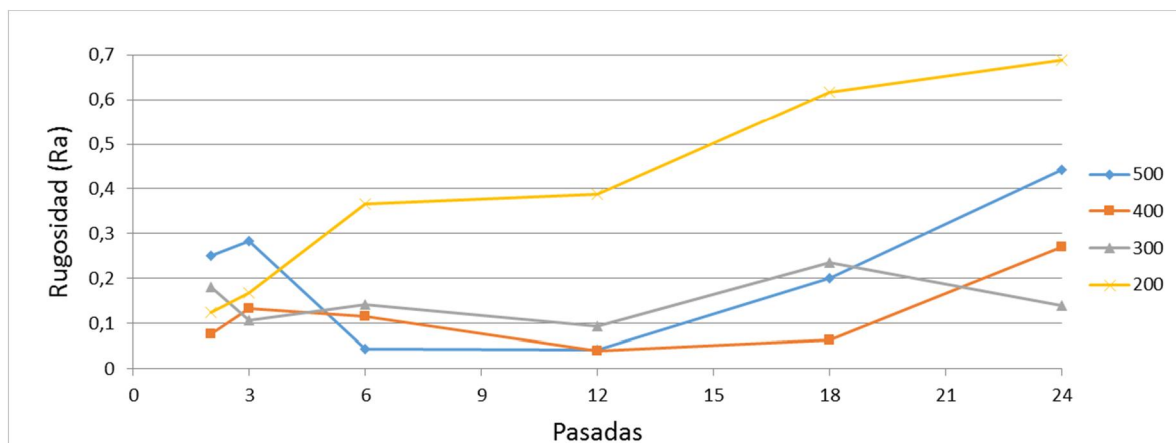


Figura 22 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 1 (RUGOSIDAD vs PASADAS)

Comparando una gráfica con la otra, parece que existen similitudes entre las magnitudes ángulo de contacto y rugosidad, pero con diferencias en los puntos extremos de la gráfica y en las muestras de baja potencia (200W) donde la gráfica toma más el aspecto de una línea ascendente en casi todos sus tramos.

4.1.2. Grupo 2

Con el conocimiento adquirido del primer grupo de muestras, se procede a realizar un segundo grupo en el cual probar otros parámetros, tales como el flujo de precursor y la velocidad, variando a su vez las potencias y el número de pasadas quedando así las pruebas:

- Variación de velocidad, potencias y pasadas

Tabla 3. Grupo de ensayos 2.1

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
25	500	6	2	1,5	50	2
26	500	6	3	1,5	50	2
27	500	6	6	1,5	50	2
28	500	6	12	1,5	50	2
29	500	6	18	1,5	50	2
30	500	6	24	1,5	50	2
31	500	6	2	1,5	150	2
32	500	6	3	1,5	150	2

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
33	500	6	6	1,5	150	2
34	500	6	12	1,5	150	2
35	500	6	18	1,5	150	2
36	500	6	24	1,5	150	2
37	300	6	2	1,5	150	2
38	300	6	3	1,5	150	2
39	300	6	6	1,5	150	2
40	300	6	12	1,5	150	2
41	300	6	18	1,5	150	2
42	300	6	24	1,5	150	2

En este caso no se realizan pruebas con 50mm/s y 300W para abordarlas más adelante si en la comparativa de velocidad con 500W se aprecia algo que motive a repetir las pruebas con 300W de potencia.

- Variación de flujo de precursor, potencias y pasadas

Tabla 4. Grupo de ensayos 2.2

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
43	500	6	2	1	100	2
44	500	6	3	1	100	2
45	500	6	6	1	100	2
46	500	6	12	1	100	2
47	500	6	18	1	100	2
48	500	6	24	1	100	2
49	300	6	2	1	100	2
50	300	6	3	1	100	2
51	300	6	6	1	100	2

En este caso se toma la decisión de no realizar las pruebas de 12, 18 y 24 pasadas a 300W, ya que se precisaba de mucho más tiempo y gas, y con el conocimiento anterior adquirido de que las pasadas no afectaban en gran medida al ángulo de contacto, se piensa que con las muestras anteriores se puede confirmar, por ello no se visualizarán los resultados en la gráfica (Figura 23).

Como se ha citado anteriormente, tampoco se visualizarán resultados de 300W a 50mm/s porque se decidió dejar esas muestras para realizar en un momento posterior si se veía mucha deferencia en la comparativa a 500W, o para estudiar en conjunto con variaciones de otros parámetros.

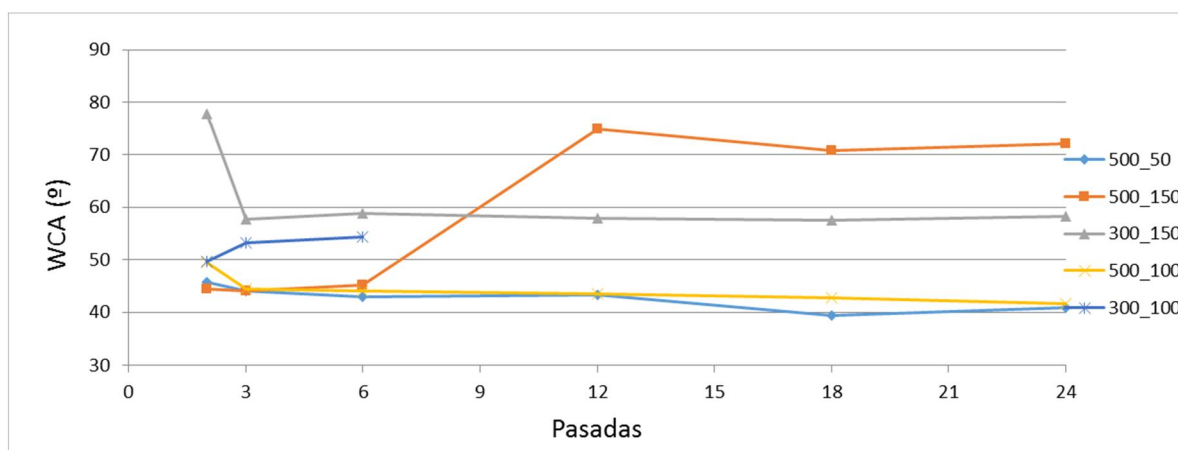


Figura 23 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 2 (WCA vs PASADAS)

Los resultados obtenidos en la Figura 23, son diferentes a lo esperado, ya que, como se vio en los estudios previos, el factor tiempo es importante para la magnitud del ángulo de contacto. En esta ocasión, los resultados no corresponden a mediciones realizadas el mismo día, ya que por un problema informático (se borraron los resultados), se tuvieron que volver a medir algunas de ellas meses más tarde (6 meses más tarde), que se corresponden con las de:

- N2-500-6-12-1,5-150
- N2-500-6-18-1,5-150
- N2-500-6-24-1,5-150
- N2-300-6-2-1,5-150

Que son las muestras que presentan un mayor ángulo de contacto, quedando cerca de lo considerado hidrófugo (90°).

A pesar de este incidente, se puede comprobar que el número de pasadas no es un factor determinante a la hora de determinar el ángulo de contacto y que se sigue presentando una estratificación por potencias, siendo las bajas potencias

las que presentan un mayor ángulo de contacto como se esperaba según la teoría y los conocimientos previos.

Otro factor que parece no ser determinante, o al menos en variaciones como las experimentadas, es la velocidad, ya que se puede ver cómo los ángulos de las muestras a diferente velocidad, son similares.

Al igual que pasa con la velocidad, la variación del flujo del precursor, no parece ser un parámetro a tener en cuenta, de modo que se dejará a un lado para seguir probando diferentes parámetros.

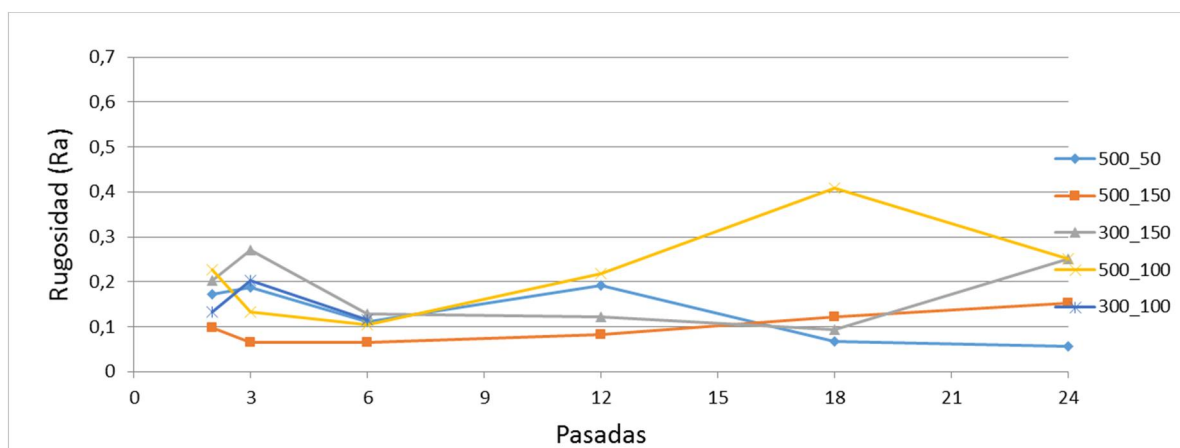


Figura 24 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 2 (RUGOSIDAD vs PASADAS)

Como ya se apuntaba en el anterior caso, la rugosidad no parece seguir una línea fija que aporte información útil (ver Figura 24), por lo que se pasará a estudiar el recubrimiento de la muestra a nivel físico mediante el SEM, ya que las medidas de rugosidad que se toman, son de diferentes zonas de las muestras, que como poseen una morfología irregular, dan una dispersión de datos grande, que varía el promedio de las diferentes medidas dando lugar a datos inservibles.

4.1.3. Grupo 3

En este grupo se decidió comenzar a realizar una muestra múltiple, realizando un recubrimiento compuesto por varias capas de diferente composición. Se realizaron 3 muestras, siendo la primera de 1 capa, la segunda de 2 capas y la tercera de 3 capas. La idea era generar un “sándwich” de forma que una primera capa inicial sirviese de semilla para generar en la segunda capa las partículas grandes y finalizar con un grupo de partículas pequeñas la capa final, de modo que se crease una configuración física “hoja de loto” (Figura 25).

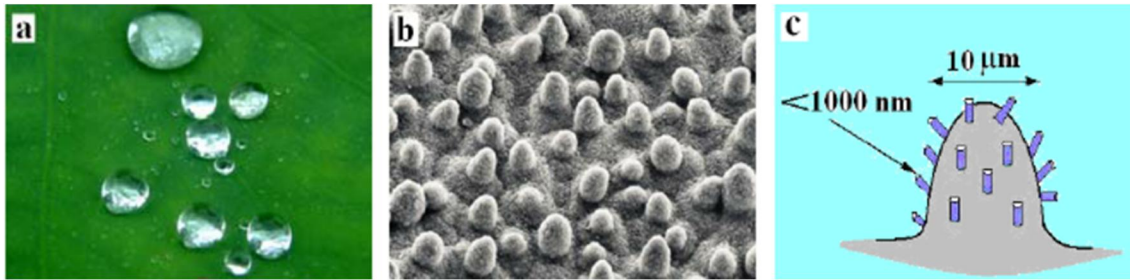


Figura 25 Hoja de loto [a] Gotas sobre ella [b] Estructura al microscopio [c] Estructura analizada

El “sándwich” estaría compuesto por una primera capa de alta potencia que generase partículas pequeñas (N2-500-6-6-1,5-100), una capa intermedia que generase las partículas grandes (N2-300-6-6-1,5-100) y una capa final similar a la primera (N2-500-6-6-1,5-100) que depositase partículas pequeñas sobre la anterior, terminando la configuración “hoja de loto”.

Tabla 5 Grupo de ensayos 3

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
52	500	6	6	1,5	100	2
53						
CAPA 1	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 2	300	6	6	1,5	100	2
54						
CAPA 1	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 2	300	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	500	6	6	1,5	100	2

Tras la realización de muestras de 1 capa, 2 capas y 3 capas, se comprobó el ángulo de contacto y se obtuvo que el ángulo iba disminuyendo a medida que se sumaban capas, de modo que la idea de generar la estructura “hoja de loto” así, no funcionaba. Se llevó la muestra de 3 capas al SEM para ver su morfología y se observaron las siguientes imágenes (Figuras 26 y 27) a 2000 y 5000 aumentos respectivamente.

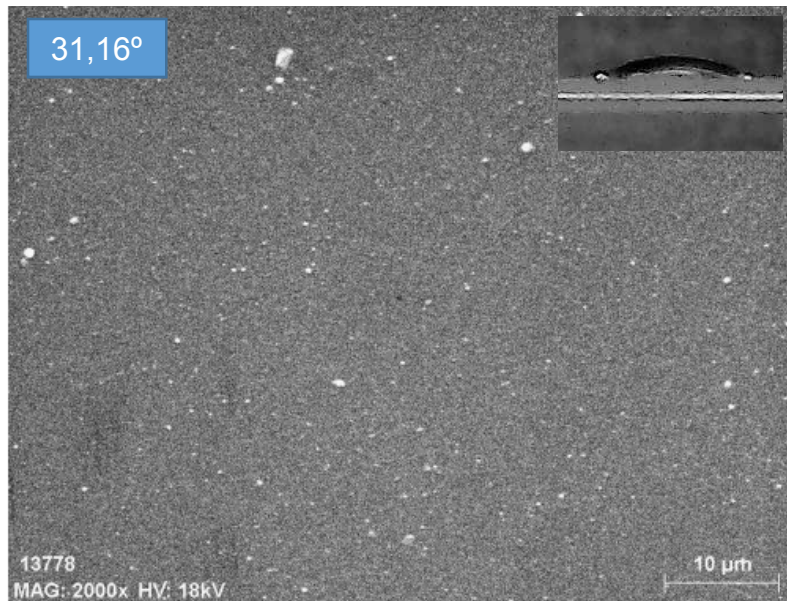


Figura 26 Imagen del SEM a 2000 aumentos del recubrimiento multicapa del grupo 3. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

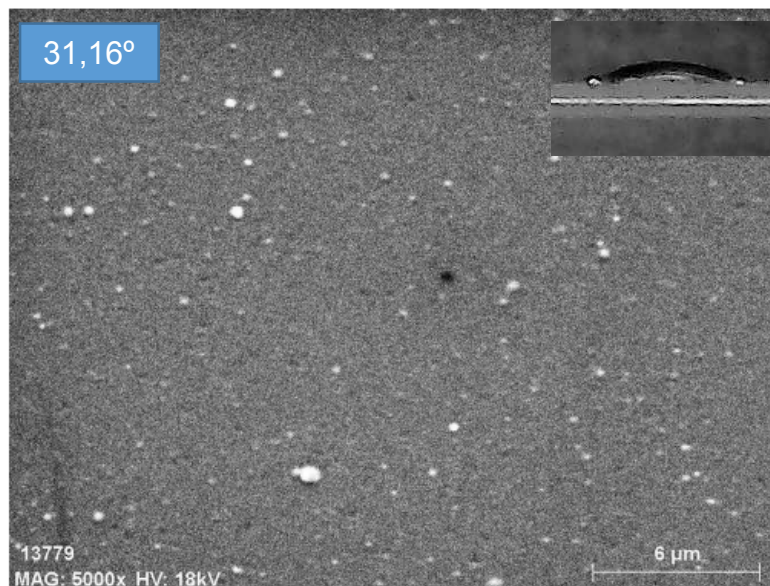


Figura 27 Imagen del SEM a 5000 aumentos del recubrimiento multicapa del grupo 3. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

Como se aprecia en las Figuras 26 y 27, el recubrimiento carece prácticamente de relieve, lo que impide que se dé el fenómeno físico que se da en las hojas de loto con su característico relieve, que consiste en que se atrape aire entre la superficie y la gota, lo que impide que se adhiera a la superficie, convirtiéndola en hidrófuga.

4.1.4. Grupo 4

Para este grupo, se pensó en modificar un parámetro que podía ser de relevancia y hasta ahora había permanecido estable, el GAP con un valor de 6mm. Además de este parámetro, se buscó el cambio de velocidad, para conocer con detalle cómo afectaba un gran incremento de velocidad, pasando así de los 100 mm/s con los que se recubría de forma habitual, a 200 mm/s. De modo que la siguiente cuadrícula de ensayos queda así:

- Pitch=2mm:

Tabla 6. Grupo de ensayos 4.1

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
55	300	6	6	1,5	200	2
56	500	6	6	1,5	200	2
57	300	12	6	1,5	200	2
58	500	12	6	1,5	200	2

A partir de esta cuadrícula, se optó por buscar otro parámetro para variar, de modo que se cambió el pitch (o paso de la máquina), que es un parámetro que indica cuánto se mueve en el eje X la máquina tras cada avance completo en el eje Y. Siempre se había trabajado con pitch=2mm. y en este caso, se decide aumentar a 4mm. Con el fin de generar más rugosidad en el recubrimiento, quedando la cuadrícula de la siguiente manera:

- Pitch=4mm:

Tabla 7. Grupo de ensayos 4.2

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
59	300	6	6	1,5	200	4
60	500	6	6	1,5	200	4
61	300	12	6	1,5	200	4
62	500	12	6	1,5	200	4

Tras haber realizado el planteamiento y haber desarrollado las muestras, se procede a obtener los resultados de las muestras midiendo el ángulo de contacto como en ocasiones anteriores. Con este parámetro, se busca realizar una gráfica que pueda dar visualmente una guía acerca de cómo afectan los parámetros variados al ángulo de contacto y, por tanto, a la morfología física del recubrimiento.

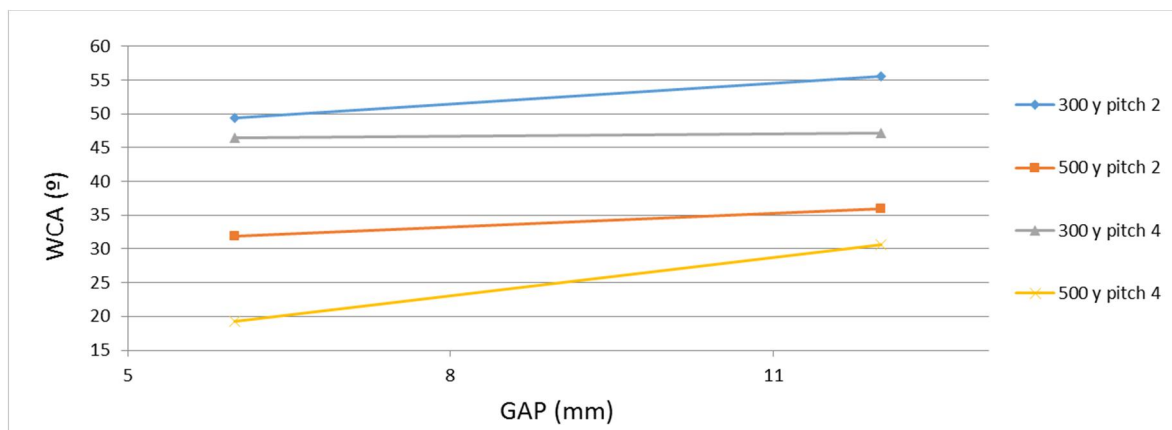


Figura 28 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 4 (WCA vs GAP)

En la Figura 28, se procede a diferenciar entre las dos potencias, de modo que se vuelva a apreciar el salto que se da al variar la potencia. Por otro lado, se grafican primero los puntos de pitch 2 y posteriormente los de pitch 4, con lo que resulta fácil observar cómo se incrementa el ángulo de contacto con un GAP mayor y cómo se decrementa con un pitch mayor.

El valor del ángulo de contacto puede parecer inferior a los obtenidos en los primeros grupos de estudio, pero como hay que tener en cuenta el factor tiempo, cabe destacar que por agilizar las conclusiones y seguir trabajando en modelos mejores para la realización final de modelos multicapa, la medición de los ángulos se realizó próxima a la creación de las muestras (1 semana desde su realización), lo que impide apreciar ángulos de contacto superiores.

Por la experiencia con las muestras del primer grupo, del cual se midieron algunas pasado un largo periodo de tiempo (en algunos casos de más de 6 meses), obteniendo así ángulos de contacto entorno a los 90° (hidrófugos), se puede extrapolar que estas muestras pueden llegar a rondar valores de 80°-90° cuando se realice una medida con un tiempo transcurrido mayor. Estas medidas no se han podido realizar con motivo de la entrega del trabajo, pero la medida

inicial se ha respetado para poder comparar los ángulos con los que sí pudieron medirse con un tiempo transcurrido mayor.

Aun así, el objetivo de estos grupos de ensayos es el de obtener información que relacione los parámetros del plasma con los resultados, es por ello que en cada grupo se buscan variaciones pequeñas que aporten información sobre los parámetros que se varían, pudiendo obtener información necesaria para el objetivo final, que es el recubrimiento multicapa.

Por otro lado, sí que se aprecia que la velocidad, a medida que aumenta, puede perjudicar a la consecución de las propiedades que se pretenden obtener con estos recubrimientos.

4.1.5. Grupo 5

Este será el grupo final de pruebas, donde se buscará algo más de información acerca de cómo afectan algunos parámetros con variaciones mayores, y cómo pueden afectar las variaciones conjuntas de parámetros, puesto que puede que por separado actúen favoreciendo la hidrofugacidad y cuando se mezclan, pueden generar el efecto contrario.

Para ello se han diseñado dos subgrupos de estudio, uno en el cual se buscará volver a obtener ángulos de contacto grandes partiendo de un recubrimiento sencillo con potencias de 300W (que se ha demostrado que con el tiempo terminan alcanzando la propiedad de hidrofugacidad, es decir, que inicialmente el ángulo de contacto no permite considerarlos hidrófugos, pero que como aumenta con el tiempo, terminan adquiriendo esa cualidad) que junte los parámetros que se han mostrado favorecedores de la hidrofugacidad, y otro grupo que intente generar el recubrimiento multicapa que imite la morfología de la “hoja de loto”.

En los recubrimientos simples se parte de una muestra de N2-300-P1-12-1,5-P2, donde P1 es el GAP que se irá variando entre 12, 18 y 24mm (Tabla 7) y P2 es la velocidad que también se variará entre 50 y 100mm/s (Tabla 7), quedando la cuadrícula de la siguiente forma:

- Recubrimientos simples:

Tabla 8. Grupo de ensayos 5.1

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
63	300	12	12	1,5	100	2
64	300	18	12	1,5	100	2
65	300	24	12	1,5	100	2
66	300	18	12	1,5	50	2
67	300	24	12	1,5	50	2

En este caso no se realiza la muestra de GAP 12mm con velocidad 50mm/s, ya que el objetivo era crear 10 muestras para estudiar como última prueba. Por ello se consideró más interesante probar con valores mayores que aportasen una mayor variación de los resultados.

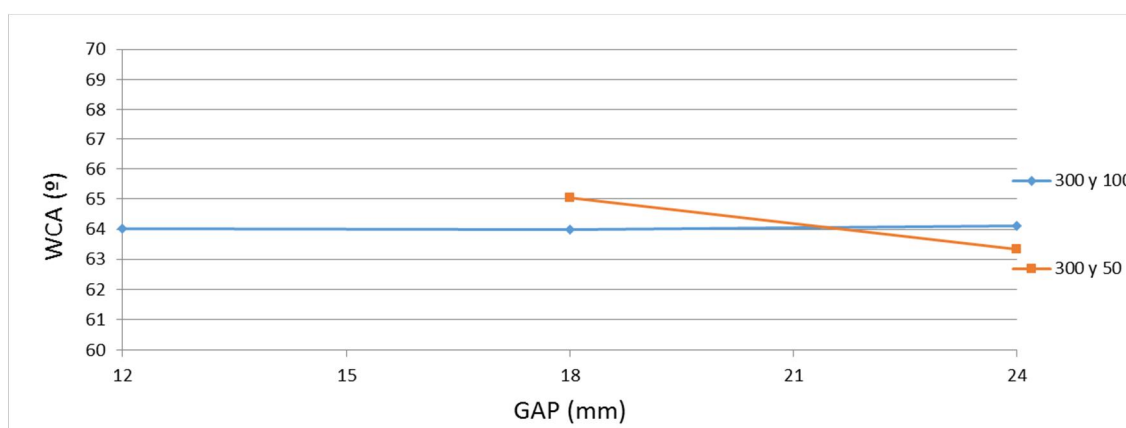


Figura 29 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 5.1 (WCA vs GAP)

Como se puede apreciar en la gráfica (Figura 29), los recubrimientos a 300W de potencia dan unos resultados de ángulo de contacto similar, independientemente de la velocidad y del GAP utilizados. Por otro lado, también se puede observar que para esas configuraciones, el ángulo de contacto obtenido se encuentra rondando los 64° en una medición inicial, lo que lleva a pensar gracias a los conocimientos adquiridos, que en una medición con un mayor tiempo transcurrido entre la realización y la medición (4 meses al menos), el ángulo obtenido podría llegar a rondar los 90°.

Para los recubrimientos multicapa se procederá a alterar solamente el GAP de las diferentes capas, siendo el “sándwich estándar” algo así:

1. N2-300-P1-6-1,5-100
2. N2-500-6-6-1,5-100
3. N2-300-P2-6-1,5-100

Donde P1 y P2 sería el GAP de la semilla y de la capa final respectivamente, de modo que las muestras no varíen la capa intermedia y sólo cuenten con variaciones en las capas que se considera que aportan la morfología al recubrimiento, que son las de baja potencia, mientras que la capa intermedia se utiliza para potenciar el crecimiento de la semilla.

De modo que queda así la cuadrícula:

- Recubrimientos multicapa:

Tabla 9. Grupo de ensayos 5.2

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
68						
CAPA 1	300	12	6	1,5	100	2
CAPA 2	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	300	6	6	1,5	100	2
69						
CAPA 1	300	18	6	1,5	100	2
CAPA 2	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	300	6	6	1,5	100	2
70						
CAPA 1	300	6	6	1,5	100	2
CAPA 2	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	300	6	6	1,5	100	2
71						
CAPA 1	300	12	6	1,5	100	2
CAPA 2	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	300	12	6	1,5	100	2

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
72						
CAPA 1	300	6	6	1,5	100	2
CAPA 2	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	300	12	6	1,5	100	2

Para estas combinaciones, se busca el conocimiento de cómo afecta la variación de los parámetros en función de la capa en la que se apliquen. El parámetro variado es el GAP, ya que se considera uno de los que mayor relevancia tienen sobre la morfología del recubrimiento.

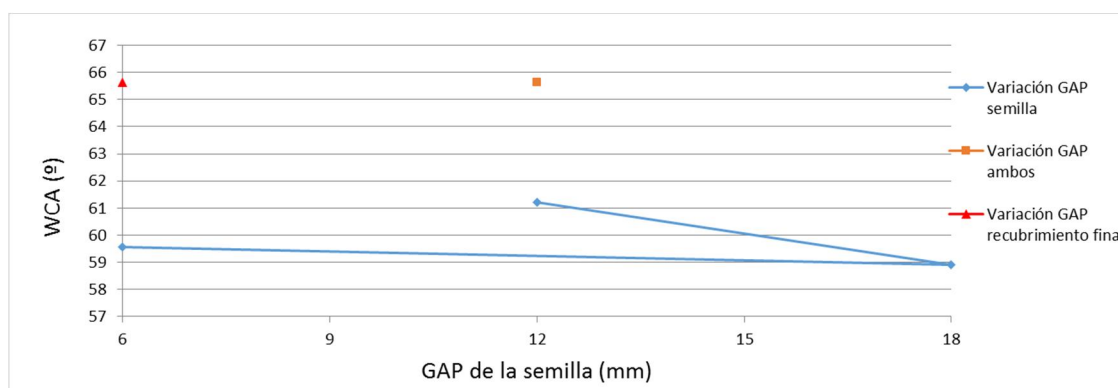


Figura 30 Gráfica de los resultados de las muestras del grupo 5.2 (WCA vs GAP de la semilla)

Como se puede comprobar en la Figura 30, los valores de los ángulos, como en el subgrupo anterior, también son moderadamente altos teniendo en cuenta que las mediciones se tomaron tras transcurrir poco tiempo tras la realización de los recubrimientos. Además, se aprecia claramente cómo el GAP que mayor ángulo proporciona en las variaciones de la semilla es el de 12, de modo que se puede considerar el GAP “ideal”. También se ve que las variaciones de GAP en la semilla no aportan un aumento tan grande del ángulo de contacto como en los casos en los que se varía también el recubrimiento final, lo que lleva a pensar que quizás la idea de realizar un “sándwich” no sea tan fácil variando sólo potencias y parámetros de los estudiados, si no que habría que cambiar el tipo de recubrimiento para que el ángulo de contacto no sólo dependa en gran medida del recubrimiento final, si no que se vea afectado por el resto de capas. Por tanto, lo que proporciona en este caso el ángulo de contacto, parece ser el recubrimiento final.

Para concluir esta última fase de ensayos, se puede confirmar que los mejores resultados de ángulo obtenidos, son los que llevan en la capa final un recubrimiento de baja potencia (300W en este caso) o los recubrimientos simples que utilizan también esta potencia para recubrir.

Con el fin de poder observar la morfología de una forma visual y no a nivel intuitivo a partir de los valores del ángulo de contacto, se llevaron muestras al SEM, que será lo que se trate a continuación para aportar los resultados morfológicos de los recubrimientos y sacar las conclusiones finales a partir de los resultados de este apartado y las imágenes del SEM.

4.2. Imágenes SEM

En este apartado se abordarán las imágenes más representativas de las muestras que se observaron en el SEM.

Con el fin de obtener una información visual de los recubrimientos que aportase una guía de hacia dónde seguir y cómo estaban relacionadas la morfología física y el ángulo de contacto, se decidió seleccionar una serie de muestras para su observación en el SEM.

En el apartado del primer recubrimiento multicapa realizado, se muestran un par de imágenes (Figuras 26 y 27) de dicho recubrimiento que demuestran que el ángulo de contacto era bajo debido a que casi no había formaciones físicas sobre el vidrio.

Otras de las muestras llevadas a observar son las que se irán citando a continuación, y que permitió la consolidación de lo que ya se veía en la “hoja de lote”, y es que la morfología física y el ángulo de contacto (que proporciona autolimpieza en el caso de ser hidrófugo) están directamente relacionados.

Se pasará a ver algunas de las imágenes de las muestras que se llevaron al SEM y que resultan más representativas:

4.2.1. Grupo 1

Unas de las muestras que suscitaron interés, fueron las primeras obtenidas con la potencia de 300W, ya que presentaban un buen ángulo de contacto. La duda que surgía era cómo afectaban las pasadas a la naturaleza del recubrimiento, puesto que a nivel de ángulo de contacto no se apreciaba ninguna variación significativa. Por ello se decidió observar 3 muestras tratadas en el

primer grupo y con distinto número de pasadas. En las Figuras 31 a 33 se muestran las imágenes a 2000 y 5000 aumentos situadas en línea.

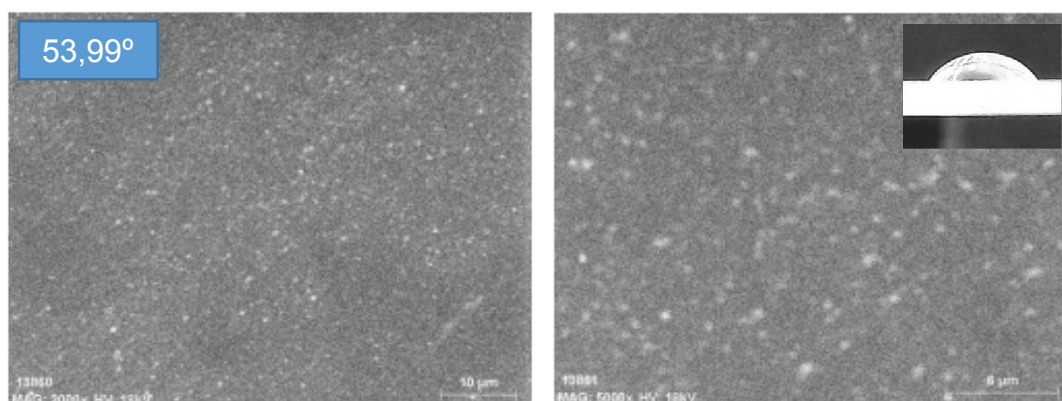


Figura 31 Imagen del SEM de la muestra 13-N2-300-6-2-1,5-100 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

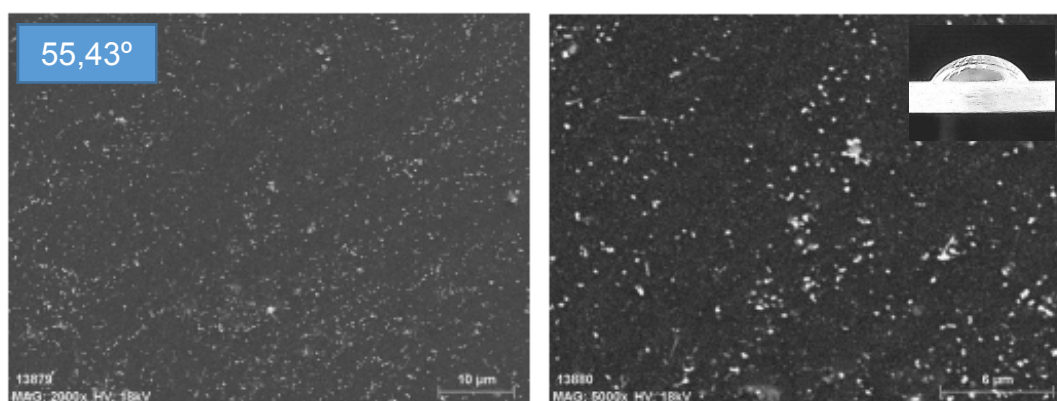


Figura 32 Imagen del SEM de la muestra 15-N2-300-6-6-1,5-100 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

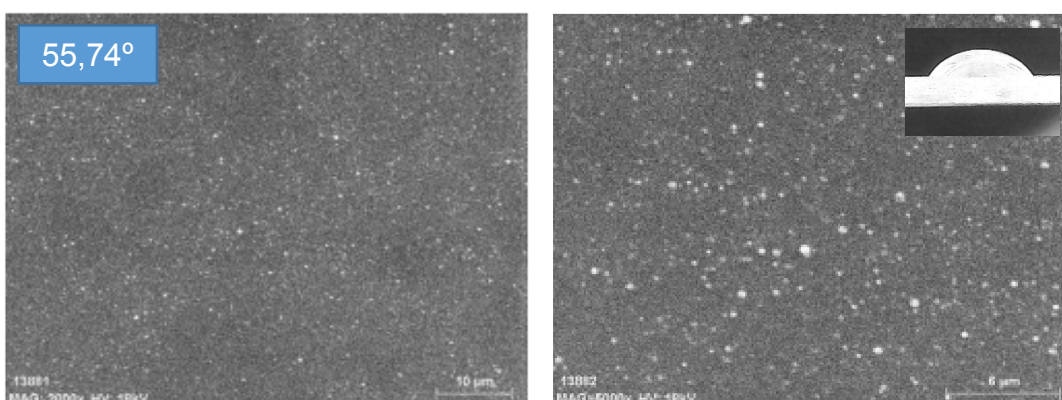


Figura 33 Imagen del SEM de la muestra 18-N2-300-6-24-1,5-100 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

Como se aprecia en las imágenes, éstas tienen un aspecto de mayor granulado que las imágenes del recubrimiento multicapa que se mostró

anteriormente (Figuras 26 y 27), lo que favorece a la formación de ángulos de contacto mayores.

Con estas imágenes se puede confirmar lo que se estaba aceptando para este trabajo, y es que a menor potencia, menor grado de descomposición de las partículas y por tanto, partículas más grandes en el recubrimiento.

Además, se aprecia como existe una relación directa entre la rugosidad del recubrimiento y la hidrofugacidad medida a través del ángulo de contacto.

Por otro lado, en la comparativa entre las tres muestras, no se aprecia una mayor granulación en ninguna de ellas, lo que refuerza la confirmación de que el número de pasadas no afecta directamente a la hidrofugacidad, como se podía ver en la gráfica obtenida con los resultados del grupo de ensayos 1 (Figura 21).

Con el fin de establecer la relación entre ángulo de contacto y morfología física como una relación directa, se estudia también alguna muestra de mayor potencia donde debería observarse un recubrimiento sin apenas rugosidad (Figura 34).

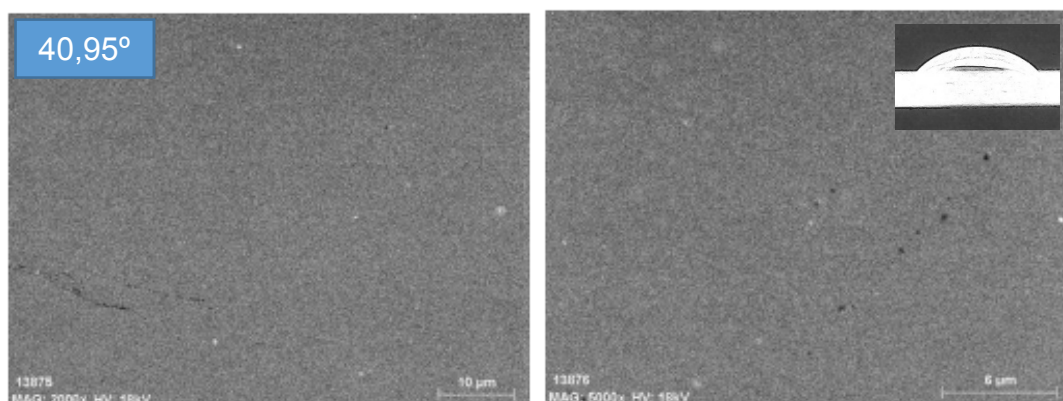


Figura 34 Imagen del SEM de la muestra 3-N2-500-6-6-1,5-100 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

Como cabía esperar, el recubrimiento apenas presenta gránulos, lo que hace que el ángulo de contacto sea pequeño, puesto que la gota puede adherirse a la superficie completamente.

4.2.2. Grupo 4

En este caso, la muestra más interesante para estudiar era la nº 57, ya que del grupo 4 era la que más ángulo de contacto proporcionaba y era la primera vez que se aumentaba el GAP. En la gráfica (Figura 28) se observaba una clara relación entre potencia, GAP y pitch y WCA. Esto es lo que lleva a querer estudiar

la morfología de las muestras, con el fin de confirmar esas relaciones con la teoría de que la morfología física y el WCA van unidos.

La Figura 35 que se muestra a continuación, es la de la muestra 57 como ejemplo de que el GAP y la morfología están completamente unidos.

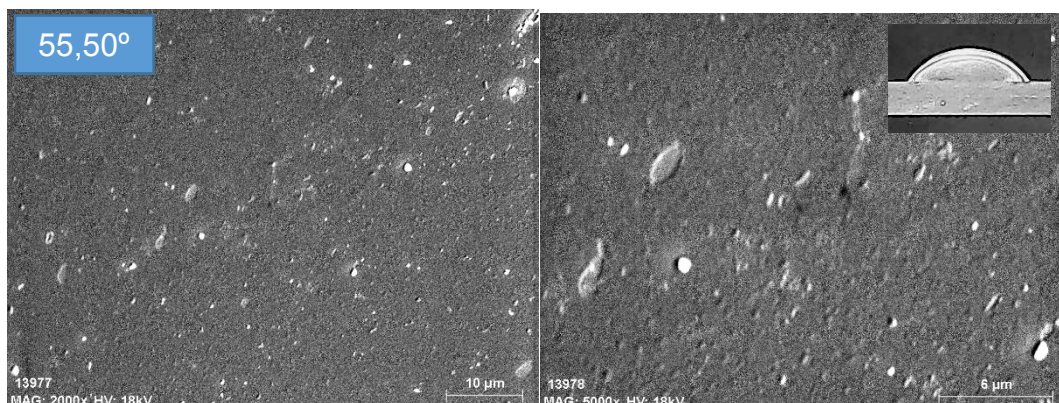


Figura 35 Imagen del SEM de la muestra 57-N2-300-12-6-1,5-200 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

En la Figura 35 se observa cómo la morfología del recubrimiento es muy rugosa, presentando gránulos de gran tamaño comparado con los recubrimientos de 500W simples, que apenas presentan variación en su morfología física.

Sumándose a esta muestra, también interesa conocer cómo el GAP apoya a esa creación de gránulos, por lo que se visualiza también una muestra de 500W de potencia y GAP 12mm.

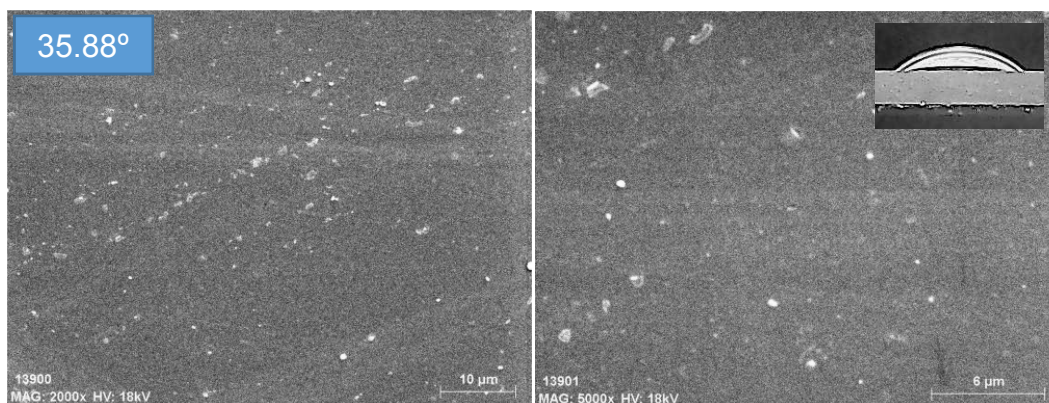


Figura 36 Imagen del SEM de la muestra 58-N2-500-12-6-1,5-200 a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

Como se venía confirmando con la anterior muestra, en esta (Figura 36) se aprecian gránulos de gran tamaño en comparación con la muestra de 500W simple con GAP 6mm, lo que demuestra que el GAP tiene una influencia directa

en la creación de gránulos en las muestras y por tanto, en el incremento del ángulo de contacto.

4.2.3. Grupo 5

Para el último grupo de muestras, también se consideró de interés la visualización de los recubrimientos, en este caso, se mostrarán como en los apartados anteriores, los más relevantes.

La primera muestra para analizar será la 64, en la que hay un GAP de 18mm y una velocidad de 100mm/s, con 300W de potencia.

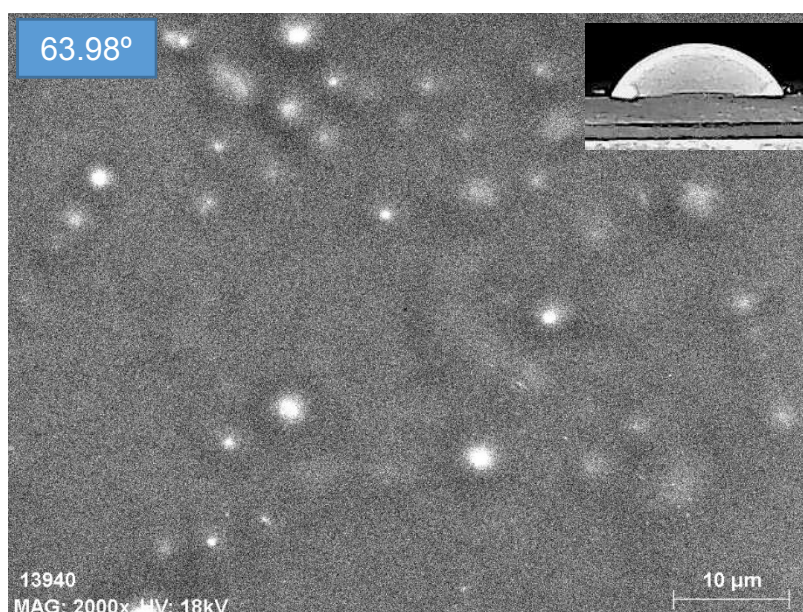


Figura 37 Imagen del SEM de la muestra 64-N2-300-18-12-1,5-100 a 2000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

En la Figura 37 se aprecian claramente unas protuberancias de gran tamaño, mayores incluso que en muestras anteriores. Esto puede estar causado por el decremento de la velocidad, que hace que en vez de un mayor número de gránulos de menor tamaño, los que se formen sean mayores en tamaño y con menor abundancia, ya que el recubrimiento puede llegar a uniformarse con mayor facilidad.

Lo que sigue manteniéndose es que esos gránulos en la morfología afectan al ángulo de contacto, haciendo que este sea alto para ser la primera medida tomada, es decir, a la semana de realizarse el recubrimiento.

La siguiente muestra a observar es la análoga a la 64, con aún mayor decremento de velocidad, la 66.

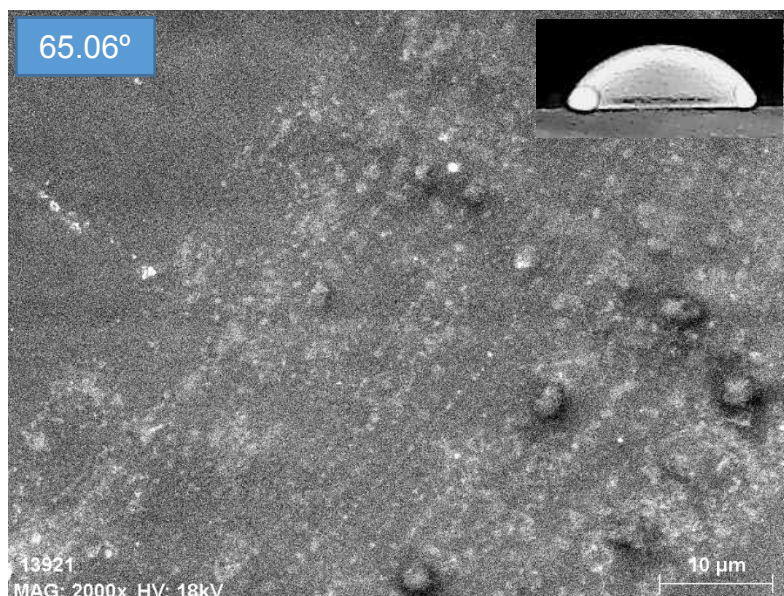


Figura 38 Imagen del SEM de la muestra 66-N2-300-18-12-1,5-50 a 2000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

Como cabía esperar según la tendencia de la muestra anterior, los gránulos en el recubrimiento son de aún mayor tamaño, pero en menor cantidad. A pesar de tener una menor cantidad, el ángulo de contacto es ligeramente superior al de su análoga a 100 mm/s. Esto lleva a un posible estudio posterior que relacione la cantidad de gránulos y su tamaño con el ángulo de contacto, buscando la configuración óptima para el recubrimiento, ya que estas imágenes muestran las imágenes a 2000 aumentos y las distancias que se manejan en estos recubrimientos son de micrómetros, lo que se traduce en gránulos muy pegados entre sí, que teniendo en cuenta el gran tamaño de las gotas, puede considerarse que el tamaño de los gránulos pueda ser más importante que la distancia entre éstos.

Todo lo anterior aplicado a recubrimientos simples, en el caso de los recubrimientos multicapa que se han llevado a cabo, los resultados obtenidos en cuanto a WCA han sido buenos, aun siendo algo inferiores a los de los recubrimientos simples.

A continuación, se pasará a revisar los recubrimientos multicapa y cómo afecta al WCA su morfología, ya que se espera una morfología un poco más compleja que no se base únicamente en gránulos aislados, sino que se tenga en cuenta el factor estructural del recubrimiento, logrando así valores similares de ángulos con una estructura física completamente diferente a lo visto en los casos anteriores.

Para ello se mostrarán las imágenes más representativas, mostrando en la Figura 39 la muestra 68.

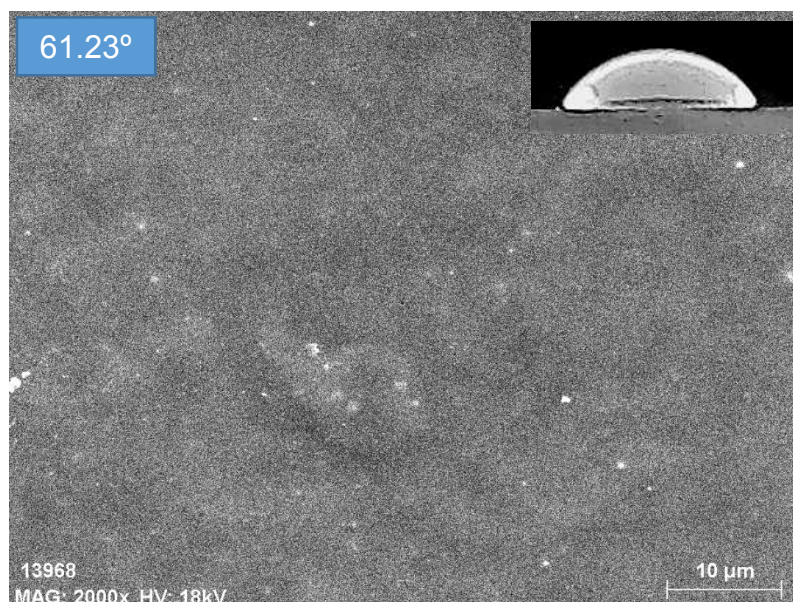


Figura 39 Imagen del SEM de la muestra 68 a 2000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

En esta muestra se observa como no hay gránulos apenas que destaquen por su tamaño en la capa final, mientras que si se mira la muestra en su conjunto, se ve que hay más rugosidad general que en los recubrimientos simples, donde se aprecian gránulos sobre una superficie aparentemente lisa o sin apenas rugosidad.

Esto podría confirmar que la morfología de la estructura y no sólo de los gránulos de la capa final, es otro factor que determina el ángulo de contacto, acercándose así a la estructura que se busca replicar, la “hoja de loto”. Para corroborar esto, se muestra también la n°72, que posee un WCA mayor que esta (65,63° frente a 61,23°), y otra combinación para tratar de crear la estructura compleja.

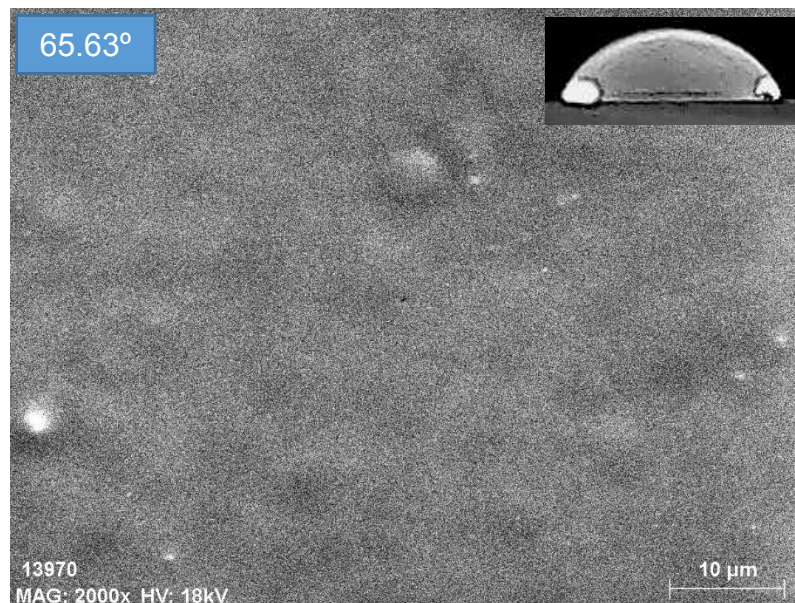


Figura 40 Imagen del SEM de la muestra 72 a 2000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

En la Figura 40 se aprecia que apenas hay gránulos grandes en la capa superior, pero que la estructura general presenta un gran relieve en todo su conjunto. Esto lleva a pensar en la teoría de una estructura compleja como la “hoja de loto” y en lo comentado anteriormente de que la forma de la estructura puede ser un factor determinante, ya que puede no generar un contraste tan grande en el relieve mediante gránulos de gran tamaño sobre una superficie de poca rugosidad, pero genera en el conjunto global una rugosidad y algún gránulo grande que destaque en la rugosidad, que impidan que las gotas de agua puedan llegar a ponerse en contacto en su totalidad sobre la superficie.

4. CONCLUSIONES

Como se ha ido viendo a lo largo del presente trabajo, hay parámetros que afectan en gran medida a la hidrofugacidad de los recubrimientos. De todos los parámetros que se han ido variando, cabe destacar aquellos que más influencia tienen sobre el WCA, como la potencia, que se muestra como el parámetro más influyente, ya que al disminuirse (300W), podían verse ángulos de contacto mayores que a altas potencias (500). Otro de los parámetros que ha afectado en gran medida al WCA ha sido el GAP, que a medida que aumentaba, lo hacía también el WCA. Un parámetro que no se contempló variar en un principio y que se mostró bastante influyente, es el pitch, que al aumentarlo bajó el WCA (Figura 41).

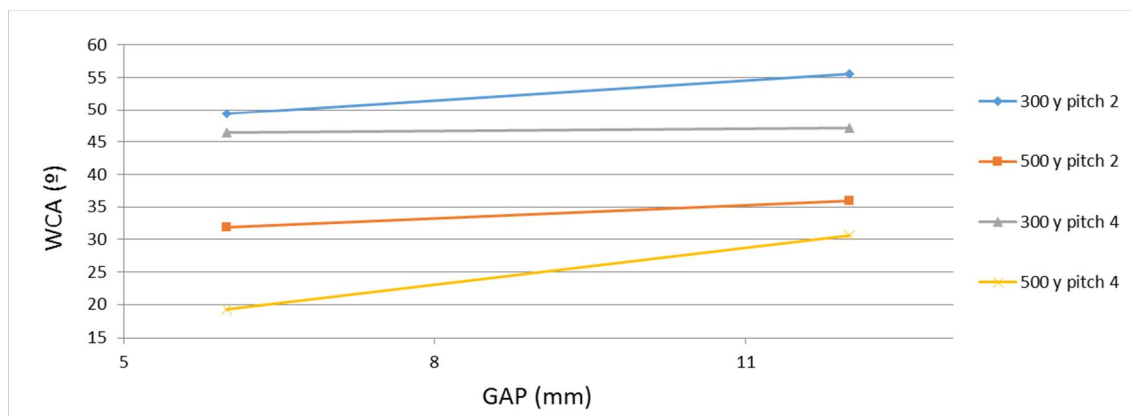


Figura 41 Relación entre pitch, GAP y potencia y WCA. Resultados del grupo 4 de ensayos (WCA vs GAP)

Por lo que se ha visto, es posible crear recubrimientos mediante APTES que posean la propiedad de hidrofugacidad, pero para ello es necesario que transcurra un tiempo, 4 meses (tiempo obtenido con el estudio de su evolución), desde que se realiza el recubrimiento para que las propiedades químicas de éste vayan variando y permanezcan las propiedades puramente físicas del recubrimiento.

De este modo se puede observar cómo con recubrimientos simples que no simulen la estructura “hoja de loto”, se llega a conseguir la creación de recubrimientos hidrófugos, como en este caso los tratados con una potencia de 300W, del cual es una buena muestra el número 15 (ver ANEXO 1) (Figura 42).

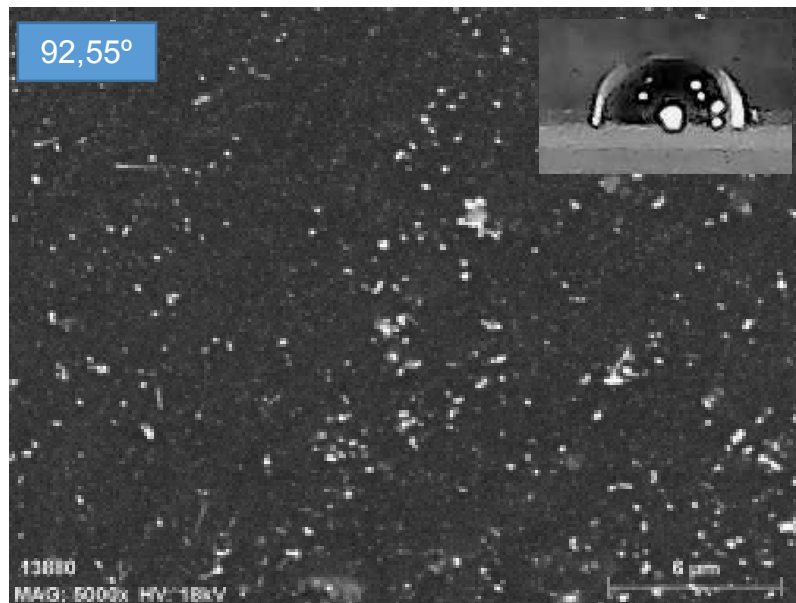


Figura 42 Imagen del SEM de la muestra 15 a 5000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

En la Figura 42 se aprecia la rugosidad del recubrimiento simple de la muestra 15, que a la semana de realizar dicha muestra daba un ángulo de contacto de $55,43^\circ$ y con más de 4 meses transcurridos desde su recubrimiento, daba un ángulo de $92,55^\circ$.

Por otro lado, se pueden lograr grandes ángulos de contacto con recubrimientos multicapa simulando la estructura “hoja de loto”, como puede ser el caso de las últimas muestras realizadas, que ofrecen un gran ángulo de contacto sin que llegue a pasar el tiempo necesario para que éste se incremente hasta ser mayor que 90° , y por tanto, hidrófugo (Figura 43).

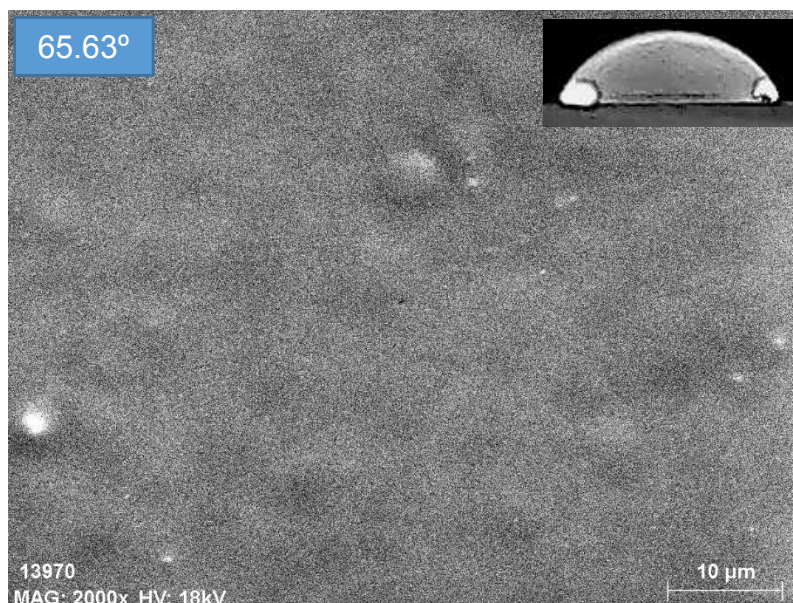


Figura 43 Imagen del SEM de la muestra 72 a 2000 aumentos. En la parte superior izquierda se muestra el ángulo de contacto de la muestra y en la parte superior derecha la imagen de una de las gotas de agua depositadas sobre la muestra.

En la Figura 43 no se aprecian puntos con una gran rugosidad, pero es más constante, siguiendo una estructura de pequeños gránulos sobre una estructura de rugosidad general. Esta estructura intenta simular la estructura “hoja de loto”. Lo que muestra que es tan importante la rugosidad general como la forma en la que esté configurado el recubrimiento, es decir, su estructura.

Tras la visualización de dos recubrimientos diferentes (Figuras 42 y 43) que proporcionan ángulos de contacto grandes mediante estructuras diferentes, se puede confirmar que la rugosidad y la estructura de ésta, están completamente relacionados con el valor del ángulo de contacto obtenido, que es una medida para determinar la hidrofugacidad de un recubrimiento.

Para concluir con el trabajo, confirmar que se pueden crear recubrimientos que mediante la morfología física doten a una superficie de vidrio de hidrofugacidad, lo que favorece la autolimpieza y que son resistentes al desgaste por la naturaleza del precursor utilizado, en este caso, el APTES.

5. BIBLIOGRAFÍA

École polytechnique fédérale de Lausanne. "Drop Shape Analysis" [Software]. Recuperado de <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/>

Merche D, Vandencastele N, Reniers F. "Atmospheric plasma for thin film deposition: A critical review". Thin Solid Films, 520 (2012) 4219-4236.

Múgica Vidal, Rodolfo. "Aplicación de recubrimientos funcionales sobre vidrio empleando plasma atmosférico". Trabajo de investigación. Universidad de La Rioja, Junio 2014.

Múgica Vidal, Rodolfo. "Aplicación de recubrimientos funcionales sobre vidrio empleando plasma atmosférico frío". Tesis doctoral. Universidad de La Rioja, Abril 2017. Disponible en:

<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=105047>

NIH. "Image Processing and Analysis in Java" [Software]. Recuperado de <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>

Stalder, A.F., Kulik, G. , Sage, D., Barbieri, L., Hoffmann, P. "A Snake-Based Approach to Accurate Determination of Both Contact Points and Contact Angles". Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, 286, no. 1-3 (2006), 92-103.

ANEXO 1. PARÁMETROS DE LAS MUESTRAS REALIZADAS

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
1	500	6	2	1,5	100	2
2	500	6	3	1,5	100	2
3	500	6	6	1,5	100	2
4	500	6	12	1,5	100	2
5	500	6	18	1,5	100	2
6	500	6	24	1,5	100	2
7	400	6	2	1,5	100	2
8	400	6	3	1,5	100	2
9	400	6	6	1,5	100	2
10	400	6	12	1,5	100	2
11	400	6	18	1,5	100	2
12	400	6	24	1,5	100	2
13	300	6	2	1,5	100	2
14	300	6	3	1,5	100	2
15	300	6	6	1,5	100	2
16	300	6	12	1,5	100	2
17	300	6	18	1,5	100	2
18	300	6	24	1,5	100	2
19	200	6	2	1,5	100	2
20	200	6	3	1,5	100	2
21	200	6	6	1,5	100	2
22	200	6	12	1,5	100	2
23	200	6	18	1,5	100	2
24	200	6	24	1,5	100	2
25	500	6	2	1,5	50	2
26	500	6	3	1,5	50	2
27	500	6	6	1,5	50	2

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
28	500	6	12	1,5	50	2
29	500	6	18	1,5	50	2
30	500	6	24	1,5	50	2
31	500	6	2	1,5	150	2
32	500	6	3	1,5	150	2
33	500	6	6	1,5	150	2
34	500	6	12	1,5	150	2
35	500	6	18	1,5	150	2
36	500	6	24	1,5	150	2
37	300	6	2	1,5	150	2
38	300	6	3	1,5	150	2
39	300	6	6	1,5	150	2
40	300	6	12	1,5	150	2
41	300	6	18	1,5	150	2
42	300	6	24	1,5	150	2
43	500	6	2	1	100	2
44	500	6	3	1	100	2
45	500	6	6	1	100	2
46	500	6	12	1	100	2
47	500	6	18	1	100	2
48	500	6	24	1	100	2
49	300	6	2	1	100	2
50	300	6	3	1	100	2
51	300	6	6	1	100	2
52	500	6	6	1,5	100	2
53						
CAPA 1	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 2	300	6	6	1,5	100	2

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
54						
CAPA 1	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 2	300	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	500	6	6	1,5	100	2
55	300	6	6	1,5	200	2
56	500	6	6	1,5	200	2
57	300	12	6	1,5	200	2
58	500	12	6	1,5	200	2
59	300	6	6	1,5	200	4
60	500	6	6	1,5	200	4
61	300	12	6	1,5	200	4
62	500	12	6	1,5	200	4
63	300	12	12	1,5	100	2
64	300	18	12	1,5	100	2
65	300	24	12	1,5	100	2
66	300	18	12	1,5	50	2
67	300	24	12	1,5	50	2
68						
CAPA 1	300	12	6	1,5	100	2
CAPA 2	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	300	6	6	1,5	100	2
69						
CAPA 1	300	18	6	1,5	100	2
CAPA 2	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	300	6	6	1,5	100	2
70						
CAPA 1	300	6	6	1,5	100	2
CAPA 2	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	300	6	6	1,5	100	2

MUESTRA (Nº)	POTENCIA (W)	GAP (mm)	PASADAS (Nº)	FLUJO DE PRECURSOR (slm)	VELOCIDAD (mm/s)	PITCH (mm)
71						
CAPA 1	300	12	6	1,5	100	2
CAPA 2	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	300	12	6	1,5	100	2
72						
CAPA 1	300	6	6	1,5	100	2
CAPA 2	500	6	6	1,5	100	2
CAPA 3	300	12	6	1,5	100	2